

Análisis Dinámico de Procesos de Disolución de Metales en Sistemas Electroquímicos

Silvia Graciela REAL

Tesis presentada para el grado de

DOCTOR EN INGENIERÍA

Departamento de Ingeniería Química

Facultad de Ingeniería

UNLP

Diciembre 2006

**El presente trabajo de Tesis fue realizado en el
Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas
Teóricas y Aplicadas (INIFTA), inicialmente
dirigido por el Ing. Jorge R. Vilche y
posteriormente, debido a su fallecimiento,
por el Académico Prof. Dr. Alejandro J. Arvia .**

Deseo expresar mi gratitud a:

**Al Ing. Jorge R. Vilche , q.p.d, por su constante
interés y su valiosa ayuda.**

**Al Dr. Alejandro J. Arvia por su incansable espíritu
de trabajo y su apoyo científico permanente.**

**A los profesores y compañeros del Instituto de
Investigaciones Fisicoquímica Teóricas y Aplicadas, en
especial a los de la división electroquímica por su amistad
y colaboración prestada durante la elaboración de este
trabajo, así como a todas las personas que de una manera
u otra tuvieron que ver con la realización de esta Tesis.**

a mi familia

INDICE

TEMAS	PAG.
Lista de símbolos	8-9
<u>CAPITULO I</u>	
INTRODUCCIÓN	10-11
<u>CAPITULO II</u>	
CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE EL ANÁLISIS DINÁMICO DE PROCESOS DE DISOLUCIÓN METALES	
II.1 Consideraciones cinéticas generales de la interfaz electrodo/solución.	12-13
II.2. La interfaz metal/solución durante el proceso de electrodisolución.	13
a) Consideraciones superficiales.	13
b) Los procesos de adsorción competitiva y el proceso de electrodisolución del metal	13-17
II.3. Determinación de la impedancia de sistemas electroquímicos.	17
II.3.1. La función de transferencia. Consideraciones generales	17-21
II.3.2. La función de transferencia. Superficies porosas	21-24
II.4. Consideraciones sobre el proceso de disolución de electrodos de níquel en soluciones de ácido sulfúrico con y sin presencia de iones cloruro.	25-26
II.5. Evaluación de la calidad de datos del análisis dinámico de sistemas mediante respuesta de frecuencias.	27-30
II.6. Consideraciones sobre la disolución, pasivación en la evaluación de ánodos de aleaciones de aluminio.	30-31
II.7. Consideraciones generales sobre la disolución de cobalto en soluciones de carbonato-bicarbonato.	31-33
II.8. Consideraciones sobre la caracterización de superficies porosas mediante espectroscopía de impedancia.	33-34

TEMAS

PAG.

CAPITULO III

EXPERIMENTAL

III.1	Celdas Electroquímicas	35
III.2	Electrodos	36
III.2.2	Electrodos de Referencia	36
III.2.3	Contraelectrodos	37
III.3	Disoluciones electrolíticas	37
III.4	Instrumental	38
III.4.1	Medidas potenciodinámicas	38
III.4.1.1	Potenciostatos.	38
III.4.1.2	Generador de funciones de potencial.	38
III.4.1.3	Registrador X-Y.	39
III.4.1.4	Electrodo rotante de disco	39
III.4.1.5	Analizador de respuesta en frecuencia	39
III.4.1.6	Interfaz Electroquímica	40
III.4.2	Microscopía electrónica de barrido	41

CAPITULO IV

DISOLUCIÓN DE NÍQUEL EN DISOLUCIONES ACUOSAS DE ÁCIDO SULFÚRICO CON Y SIN PRESENCIA DE IONES CLORURO.

IV.1	Resultados del proceso de disolución de níquel en disoluciones acuosas de ácido sulfúrico.	42-45
I.V.2	Resultados del proceso de disolución de níquel en disoluciones acuosas de ácido sulfúrico en presencia de iones cloruro.	46-51
IV.3	Discusión	
IV.3.1.	Reacciones posibles	51-54
IV.3.2.	Posible camino de reacción	54-57
	Conclusiones	57

CAPITULO V

EVALUACIÓN DE CALIDAD DE LA RESPUESTA EN FRECUENCIAS DE SISTEMAS MEDIANTE LAS TRANSFORMADAS DE KRAMERS-KRONIG

VI.1.	Empleo de las transformadas de Kramers-Kronig en procesos de disolución de metales.	58-63
V.2.	Linealidad	63-64
V.3.	Estabilidad	64-66
	Conclusiones	66-67

TEMAS**PAG.****CAPÍTULO VI****DISOLUCIÓN DE ALUMINIO EN DISOLUCIONES ALCALINAS**

VI.1. Curvas de polarización en estado estacionario	68-69
VI.2. Resultados de espectroscopía de impedancia	69-71
VII.3. Discusión y análisis mecanístico	71-77
Conclusiones	77-78

CAPÍTULO VII**DISOLUCIÓN DE COBALTO EN DISOLUCIONES CONTENIENDO CARBONATO-BICARBONATO**

VII.1. Resultados: Curvas de polarización y espectroscopia de impedancia	79-87
VII.2. Discusión	87-107
Conclusiones	107-108

CAPITULO VIII**CARACTERIZACIÓN DE PROCESOS DE ELECTRODISOLUCIÓN METÁLICA DE MUESTRAS CON SUPERFICIES POROSAS**

VIII.1. Resultados: curvas de polarización y espectroscopia de impedancia	109-113
VIII.2. Discusión	114-121
Conclusiones	121-122

<u>CONCLUSIONES GENERALES</u>	123-124
--------------------------------------	---------

<u>REFERENCIAS</u>	125-129
---------------------------	---------

Lista de Símbolos

A	área geométrica del electrodo / cm^2
a	constante de Tafel, $a=\alpha F/RT$ / V^{-1}
A_{calc}	área activa de electrodo calculada / cm^2
\bar{c}_s	concentración estacionaria / (mol cm^{-3})
$E_{s,a}$	potencial anódico inicial/V
$E_{s,c}$	potencial catódico inicial/V
$\bar{\theta}$	grado de cubrimiento estacionario de intermediario adsorbido
θ	grado de cubrimiento de intermediario adsorbido
α	coeficiente de transferencia.
β	factor de simetría
ν	viscosidad cinemática / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
τ_D	constante de tiempo proceso difusional /s
Γ_i	concentración superficial de la especie i / (mol cm^{-2}) .
b	pendiente de Tafel, $b=2.3RT/\alpha zF$ (V década \log^{-1})
C_{dl}	capacidad de la doble capa eléctrica / F cm^{-2}
c_s	concentración de complejos solubles / mol cm^{-3}
D	coeficiente de difusión / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
δ	espesor de película difusional / cm
f	frecuencia /Hz
F	constante de Faraday / F
i	número imaginario
\bar{I}_f	corriente faradaica estacionaria
I_a	corriente parcial anódica
I_c	corriente parcial catódica
I_k	corriente en ausencia de transporte de materia
j	densidad de corriente / mA cm^{-2}
K	es la conductividad del electrolito dentro del poro
k_i	constante de velocidad
k_j^0	constante de velocidad estándar .
l	longitud de poro cilíndrico

N	número de segmentos en que se divide la longitud l de un poro
n	número de poros
R	constante de gases reales / J /mol K
R_{Ω}	resistencia óhmica de la disolución / Ω
R_{DO}	resistencia difusional / Ω
r_p	radio de poro cilíndrico
R_t	resistencia de transferencia de carga / Ω
T	temperatura
V_i	a velocidad de la reacción i / (mol cm ⁻² s ⁻¹)
w	velocidad de rotación del electrodo de disco
ω	frecuencia / s ⁻¹
Y_T	admitancia total/(1/ Ω)
Z_f	impedancia faradaica / Ω
Z_T	impedancia total/ Ω
Z_w	impedancia finita difusional de Warburg

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

La disolución anódica de un metal en un medio conductor electrolítico agresivo es un proceso electroquímico mediante el cual los iones metálicos de la estructura cristalina se transfieren desde la superficie a la solución electrolítica adyacente. Este proceso puede tener lugar espontáneamente o bajo un potencial eléctrico más positivo que el potencial de equilibrio del sistema metal/ión metálico correspondiente. Por otra parte, el fenómeno de disolución de un metal es un fenómeno complejo que puede ocurrir a partir de una superficie metálica plana ó porosa, libre de productos de corrosión ó a través de películas superficiales de óxidos, hidróxidos o compuestos salinos dependiendo de la naturaleza y composición del metal base y de la solución electrolítica, del potencial aplicado a la interfaz, de la hidrodinámica, de la presión y temperatura del sistema.

En el presente trabajo se busca contribuir al conocimiento de la cinética y mecanismo de los procesos de disolución y de transición del estado activo al estado pasivo de metales tales como níquel, cobalto y aluminio, analizando en particular la influencia de la composición del medio agresivo e hidrodinámica del sistema y de las características morfológicas de la interfase metal/solución. El interés de conocer en profundidad los fenómenos de corrosión y pasividad de aquellos metales y de caracterizar su comportamiento en distintos medios agresivos surge fundamentalmente de su utilización como constituyente de aleaciones cristalinas o amorfas resistentes a la corrosión.

Para el estudio de procesos complejos de disolución de metales se requieren técnicas experimentales apropiadas, las cuales utilizan señales de perturbación de pequeña amplitud tales como espectroscopía de impedancia electroquímica, barridos de potencial triangular simples y repetitivos y voltametría cíclica de pequeña amplitud. En particular, en los

últimos años, la técnica de impedancia ha ganado una importancia creciente en electroquímica tanto en la caracterización morfológica de superficies metálicas como en el análisis de la cinética y mecanismos de procesos electroquímicos para dilucidar las contribuciones de procesos de transferencia de materia y de distintas etapas químicas y electroquímicas en la reacción global. Se intenta así relacionar la respuesta dinámica de procesos de disolución de metales tanto con las características cinéticas y mecanísticas como con las condiciones de porosidad del sustrato. Los diferentes sistemas electroquímicos estudiados permiten caracterizar procesos de disolución de metales en medios agresivos, analizando en particular las contribuciones a la impedancia de:

- ✓ procesos de transferencia de carga,
- ✓ procesos de transferencia de materia y
- ✓ de las condiciones de porosidad de la superficie del metal.

CAPITULO II

CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE EL ANALISIS DINAMICO EN PROCESOS DE DISOLUCION DE METALES

II.1 Consideraciones cinéticas generales de la interfaz electrodo/solución.

Las reacciones electroquímicas involucran reacciones en una interfaz metal/solución. En el caso de los fenómenos de corrosión se trata de procesos heterogéneos. La cinética de las reacciones heterogéneas, en general ocurre a través de una secuencia de etapas que involucran procesos de transporte a través de la solución, de transferencia de carga en la interfaz, y formación de intermediarios adsorbidos en la interfaz. Si por ejemplo, consideramos la siguiente reacción electroquímica simple :



se deben considerar al menos cinco etapas en la conversión de las especies solubles O a R:

- (1) Transporte de O desde el seno de la solución a la interfaz.
- (2) Adsorción de O en la superficie del electrodo.
- (3) Transferencia de carga en el electrodo para formar R.
- (4) Desorción de R desde la superficie del electrodo.
- (5) Transporte de R desde la interfaz al seno de la solución.

Las etapas (2)-(4) se refieren a procesos de activación en tanto que las etapas (1) y (5) se conocen como procesos de transporte. En estado estacionario, dado que los procesos ocurren secuencialmente, la velocidad de la reacción global resulta igual a la velocidad de las etapas individuales. En cambio, en condiciones no estacionarias, la velocidad de los procesos individuales dependen del tiempo y son los que se estudian por técnicas electroquímicas transitorias.

La técnica a utilizar en el estudio de procesos de electrodos depende fundamentalmente de la velocidad de la reacción, de la información requerida, incluyendo exactitud, como también de los parámetros experimentales que incluyen las propiedades de conductancia del solvente. En general, cuando la interfase metal/solución es perturbada mediante un barrido de potencial simple ó repetitivo, un escalón de potencial ó de corriente, el electrodo resulta apartado de su condición de equilibrio y su respuesta en potencial (E), corriente (I) o carga (Q) es una señal transitoria que se registra. Sin embargo, cuando un sistema en estado estacionario es perturbado con una señal de pequeña amplitud, se tienen ventajas tales como: a) la posibilidad experimental de obtener medidas con alto grado de precisión dado que la respuesta de un sistema en estado estacionario se puede evaluar promediando un gran número de medidas; b) permite cumplir con las condiciones de linealización de las ecuaciones matemáticas que gobiernan el comportamiento del sistema, facilitándose así su tratamiento matemático.

II.2. La interfaz metal/solución durante el proceso de electrodisolución

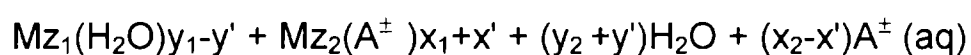
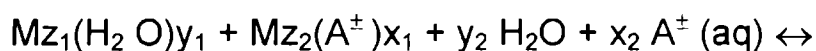
a) Consideraciones superficiales.

La superficie del metal en contacto con la solución corrosiva es generalmente rugosa. Solamente la superficie de un monocristal perfecto a 0° K, o la de un metal líquido, se aproximan a una superficie idealmente lisa. El proceso de disolución metálica hace que tanto el solvente como los diferentes componentes de la solución en contacto con la superficie metálica se comporten también en forma dinámica. En condiciones de disolución estacionaria, la estructuración de la interfaz electroquímica del lado de la solución también dependerá de la velocidad de disolución del metal, del tiempo de relajación del solvente y de los iones, especialmente aquellos que puedan participar en la reacción mediante procesos de adsorción específica (Bagotzky, et. al, 1970; Kesten y Feller, 1971).

b) Los procesos de adsorción competitiva y el proceso de electrodisolución del metal.

La superficie a partir de la cual se estructura la doble capa eléctrica hacia el lado de la solución, se cubre generalmente de por lo menos dos especies, una de tipo iónico (anión ó catión) y otra de tipo dipolar (solvente). Consecuentemente, la electrodisolución del metal en un medio acuoso agresivo se puede explicar mejor si se admite que su superficie está recubierta por varias especies diferentes que participan de procesos de adsorción competitiva. Por lo tanto, el campo eléctrico que asiste la electrodisolución se asocia principalmente con la estructura metal-ión-solvente en la capa interna (Vilche y Arvia, 1978a; Vilche y Arvia, 1978b, Magnussen O.M., 2002).

Las consideraciones anteriores son coherentes con un proceso de disolución de un metal (M) que se inicia en forma generalizada mediante la siguiente reacción :



donde z es el número de átomos disponibles en la superficie sin discriminar sus características cristalográficas, y el número de moléculas de agua y x el número de iones en el sistema. De acuerdo a la reacción anterior, el ataque a la superficie puede producirse a través de la especie $Mz_1(H_2O)y_1$ o $Mz_2(A^\pm)x_1$, cuyas concentraciones superficiales dependerán de la velocidad de la disolución espontánea del metal asistida por el campo eléctrico. La agresividad de la especie A^\pm aumenta con el grado de solapamiento de los orbitales anión-metal para la formación del complejo superficial inicial y de la solubilidad del complejo del ión metálico estable en solución. Ese grado de solapamiento aumenta a medida que la interacción

anión-metal cambia de una naturaleza puramente electrostática a una transferencia de carga parcial ó total. La transferencia de carga en el proceso de interacción es asistida por el potencial eléctrico aplicado a la interfaz.

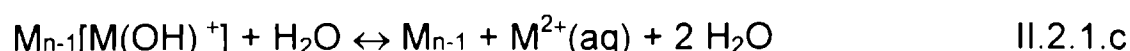
Cuando A^\pm actúa como ión agresivo y la sal MA es soluble, la disolución del metal tiene lugar a través de la especie $M(A^\pm)$ y el proceso de corrosión tiende a producirse no uniformemente. Un ejemplo extremo de esto es la corrosión por picado. En el caso contrario es probable que A^\pm juegue un papel pasivante por la propia insolubilidad del producto de reacción. La protección del metal base estará entonces relacionada con la capacidad del producto de reacción para cubrir homogéneamente la superficie del metal y crear una resistencia grande a la transferencia iónica o de carga.

Por otra parte, desde el punto de la transición del estado activo al pasivo, juega un papel importante la especie $M(H_2O)$, que es la iniciadora del proceso de oxidación a través de una deprotonación electroquímica formalmente expresada por:



La reacción II.2.1.a es la etapa electroquímica inicial de la electrooxidación de M e implica la formación de una especie neutra (radical OH adsorbido) en la superficie del metal. A potencial constante, la concentración superficial de la nueva especie adsorbida está determinada por la competencia de las distintas especies por los sitios de adsorción disponibles en el metal Me. La iniciación de la oxidación a través de la formación de la especie OH adsorbida se postula en la mayoría de los mecanismos de la disolución y pasividad de metales incluyendo a los de la familia del hierro (Bockris, et. al, 1961; Vilche y Arvia, 1975; Vilche y Arvia, 1978a).

A medida que avanza el proceso de disolución de M, las especies adsorbidas OH y H₂O, tienden a formar hidróxidos hidratados superficiales. Entonces, el proceso de electrodisolución continúa según las reacciones:



Reacciones de este tipo fueron propuestas en algunos mecanismos de disolución anódica de metales del grupo del hierro. Entonces cuando se alcanza un determinado potencial, el metal M se recubre con especies del tipo hidróxido:



La película de hidróxido puede ser un buen conductor de protones, como es el caso de los hidróxidos metálicos hidratados. El cambio de las reacciones II.2.1.b. y c a las del tipo II.2.1.d. se relaciona con la transición del estado activo al estado prepasivo inicial. En este estado tienen lugar otros procesos: la electrodisolución del metal aporta hidróxido hidratado que se incorpora a la película, proceso que se inicia en el plano inferior de la película. Si éste ocurre en forma simultánea con su disolución química homogénea, el espesor de la película aumenta hasta alcanzar un valor constante en el estado estacionario. Sin embargo, cuando la disolución química tiene lugar en sitios superficiales preferenciales pueden crecer películas de tipo porosas. Por otra parte, cuando se excede el potencial de prepasividad pueden ocurrir procesos electroquímicos de deprotonación y deshidratación de la película formada.

Una vez formada una película estable, altamente deshidratada, puede ocurrir un fuerte aumento de la resistencia local a la transferencia de carga y alcanzarse el estado pasivo, en el cual la velocidad de disolución del metal es menor que la velocidad a potenciales menos positivos(menos

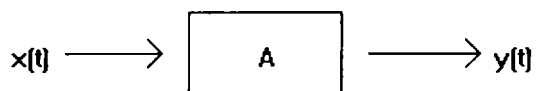
nobles)[Frankenthal y Kruger, 1978]. Estos hechos se estudian a través del comportamiento electroquímico de las películas pasivantes de metales de transición como en el caso del hidróxido de níquel [Real et. al (1980)]. Consecuentemente, la estabilidad química al medio agresivo de las películas formadas y de sus especies preliminares, determinará las características del estado de transición activo-pasivo y del estado pasivo, respectivamente.

Cuando el potencial aplicado sobre un metal pasivado se continúa aumentando, puede ocurrir un aumento muy pronunciado de la corriente de disolución a través de la película pasivante. Este proceso se conoce con el nombre de transpasividad.

II.3. Determinación de la impedancia de sistemas electroquímicos

II.3.1. - La función de transferencia. Consideraciones generales

Un sistema **A** el cual es perturbado con una señal de entrada $x(t)$, produce la respuesta temporal $y(t)$. El sistema se comporta idealmente si:



- a) no responde al impulso hasta que el mismo no se aplique,
- b) posee parámetros constantes; la señal de entrada no depende del tiempo y la respuesta tampoco;
- c) es estable;
- e) si las ecuaciones que gobiernan su comportamiento son lineales.

Aplicando las transformadas de Fourier ó de Laplace (Jenson y Jeffreys 1963) se obtiene:

$$H(s) = X(s)/ Y(s) \qquad \text{II.3.1.1a}$$

donde $Y(s)$, $H(s)$ y $X(s)$ son las transformadas de Laplace de las funciones $y(t)$, $h(t)$ y $x(t)$, respectivamente, $s = i\omega$ la variable compleja de Laplace, siendo $i=(-1)^{0.5}$ y ω la frecuencia angular, o bien

$$H(i\omega) = X(i\omega)/Y(i\omega)$$

II.3.1.1b

donde $Y(i\omega)$, $H(i\omega)$, $X(i\omega)$ son las transformadas de Fourier de las funciones $y(t)$, $h(t)$ y $x(t)$ respectivamente. Las funciones $H(i\omega)$ ó $H(s)$ representan la función de transferencia del sistema.

En el caso de un sistema electroquímico donde la señal $x(t)$ corresponde a la corriente $I(t)$ y la señal $y(t)$ al potencial $E(t)$, la función de transferencia $H(i\omega)$ se denomina impedancia y su nomenclatura es $Z(i\omega)$ ó $Z(\omega)$. Para sistemas electroquímicos donde es posible determinar la curva de polarización I vs E , en estado estacionario, la relación I/E en un alcance amplio de potencial exhibe un comportamiento marcadamente no lineal. Si una vez alcanzado el estado estacionario correspondiente, en cualquier punto de la curva de polarización se perturba la interfaz con una señal eléctrica de pequeña amplitud, el sistema puede ser linealizado. La impedancia (Z) del electrodo se puede calcular a partir de cualquiera de las siguientes expresiones :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} (\cos \phi - j \sin \phi) = Z' - iZ'' \quad \text{II.3.1.2a}$$

$$Z(s) = \frac{L [\Delta E(t)]}{L [\Delta I(t)]} = \frac{[\Delta E(s)]}{[\Delta I(s)]} \quad \text{II.3.1.2b}$$

$$Z(i\omega) = \frac{F [\Delta E(t)]}{F [\Delta I(t)]} = \frac{[\Delta E(i\omega)]}{[\Delta I(i\omega)]} \quad \text{II.3.1.2c}$$

donde ϕ es el desplazamiento de fase entre las señales I y E . Puesto que la impedancia es una función compleja dependiente de la frecuencia, puede ser representada a cada frecuencia por su módulo y desplazamiento de fase o mediante un diagrama en el plano complejo por sus componentes real e imaginaria.

Los métodos experimentales en el dominio de las frecuencias determinan la impedancia conforme a la ecuación (II.3.1.2a) en tanto que los que operan en el dominio del tiempo la calculan como cociente de las transformaciones de la variación temporal de las señales eléctricas conforme a las ecuaciones II.3.1.2b y II.3.1.2c.

La impedancia del electrodo muestra en general contribuciones capacitivas y/o inductivas que surgen como consecuencia de los procesos que ocurren en la interfaz electrodo/solución, tales como transferencia de carga, transferencia de materia, adsorción ó desorción de especies intermediarias, de la presencia de porosidad, de cambios en el número de sitios activos, etc.

Los diferentes orígenes de la impedancia del electrodo se analizaron mediante modelos matemáticos. Estos modelos, con características capacitivas, fueron empleados en el análisis de espectros impedancia por Grahame (Grahame D.C. 1952). En 1955, Gerisher y Mehel (Gabrielli, 1990, 1984 y sus citas) establecieron que la relajación del cubrimiento superficial dado por una especie adsorbida puede originar tanto una impedancia capacitiva ó inductiva. Este formalismo ha sido ampliamente utilizado por Epelboin, Gabrielli y Keddam (Gabrielli, 1990, 1984 y sus citas) para interpretar cuantitativamente diagramas de impedancia obtenidos para la disolución de hierro en disoluciones ácidas conteniendo sulfato.

Se conoce además, que cuando el transporte de materia interviene en la velocidad de reacción global también contribuye a la impedancia del electrodo (Gabrielli, 1984, 1990 y sus citas).

Por otra parte, la superficie de un electrodo sólido raramente se comporta como un electrodo plano, debido por ejemplo a la formación de productos de corrosión y/o a la rugosidad del electrodo, por lo tanto el área superficial dependerá del potencial aplicado y del tiempo. Estos fenómenos aparecerán también en la medida de impedancia del electrodo, como

consecuencia de la distribución de corriente y potencial no uniforme generada en la interfaz electrodo/electrolito (de Levie, 1961, 1965).

El método general para el análisis matemático de las características de la impedancia del electrodo se puede describir mediante un conjunto de ecuaciones diferenciales empleando un balance de materia y de cargas (Keddam et al., 1981; Milocco et. al. 2002). Teniendo en cuenta un mecanismo que involucra n intermediarios (con n cubrimientos superficiales $(\theta_1, \theta_2 \dots \theta_n)$), se puede plantear en general:

$$\partial\theta_i/\partial t = f(E(t), \theta_i(t))$$

$$I = g(E(t), \theta_i(t)) \quad \text{II.3.1.3a}$$

la cual en presencia de una perturbación de potencial sinusoidal de pequeña amplitud, se puede expandir como una suma de términos cada uno de los cuales es de primer orden con respecto a las variables $E, \theta_1, \dots, \theta_n$ y resulta

$$\Delta I = \left(\partial I / \partial E\right)_{\theta_1, \dots, \theta_n} \Delta E + \sum_{k=1}^n \left(\partial I / \partial \theta_k\right)_{E, \theta_j (j \neq k)} \Delta \theta_k \quad \text{II.3.1.3b}$$

$$\text{con } \Delta E = E_0 e^{i\omega t} \quad \text{y} \quad \text{II.3.1.3c}$$

$$\Delta \theta_k = \theta_{0k} e^{i\omega t} \quad \text{II.3.1.3d}$$

La admitancia faradaica Y_f se puede obtener dividiendo ambos términos de la ecuación II.3.1.3.b por δE :

$$Y = \Delta I / \Delta E = \left(\partial I / \partial E\right)_{\theta_1, \dots, \theta_n} + \sum_{k=1}^n \left(\partial I / \partial \theta_k\right)_{E, \theta_j (j \neq k)} \left(\partial \theta_k / \partial E\right) \quad \text{II.3.1.3e}$$

En consecuencia, la expresión de la impedancia $Z = 1/Y$ se deriva evaluando los términos correspondientes de la ecuación II.3.1.3.e para un mecanismo particular.

Un método similar de análisis, en el cual la velocidad de reacción se expande en una serie de Taylor en función de E, θ_1, \dots etc. ha sido también ampliamente usado (Armstrong, Firman, 1973; Armstrong, Edmonson, 1973; Armstrong et. al, 1977).

II.3.2. La función de transferencia. Superficies porosas

La presencia de efectos geométricos en una superficie genera una distribución de potencial y de corriente no uniforme. Sus consecuencias en el análisis dinámico de sistemas electroquímicos deben tenerse en cuenta. La presencia de efectos perpendiculares a la geometría del electrodo se trata en general por cualquier método que permita extraer información en planos paralelos equivalentes. Brevemente, en el modelo más frecuentemente empleado para el cálculo de la distribución de corriente y de potencial en un electrodo poroso, el volumen de electrolito y de sólido interpenetrando el electrodo poroso son reemplazados por sus resistividades por unidad de longitud en la dirección de circulación del flujo de corriente con la impedancia asociada a la interfase distribuida entre ellos. El electrodo puede ser tratado como "unidireccional" si variables como el flujo de corriente, el potencial y la concentración de reactivos dependen de la profundidad del electrodo, o sea en la dirección del campo eléctrico aplicado, y no con la posición lateral. El modelo consiste en suponer que el electrodo está formado por poros cilíndricos, idénticos, no interconectados y que en cada poro la resistencia del electrolito y la impedancia del electrodo están distribuidas uniformemente a lo largo de su longitud (de Levie, 1961). Entonces, el electrodo se puede representar de acuerdo a circuitos de líneas de transmisión según Fig. II.1

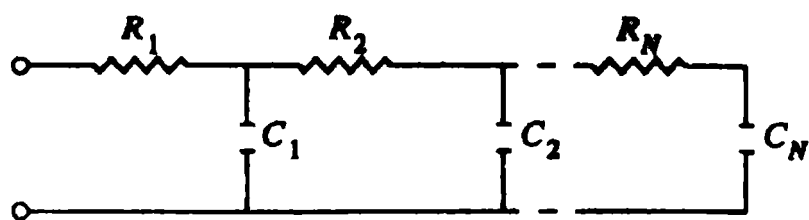


Fig.II.1. Esquema del modelo de línea de transmisión para una unidad de poro.

En este caso más simple, se considera que la impedancia del electrodo Z está asociada solamente con la capacidad de la doble capa eléctrica (C) por unidad de longitud de poro ($F\text{ cm}^{-1}$) y que R es la resistencia del electrolito por unidad de longitud de poro (Ωcm^{-1}). Si se toma una pequeña sección dx , en la dirección del poro, se derivan las siguientes relaciones (Fig. II.1).

$$dE = -IR\,dx \quad \text{y por lo tanto} \quad \frac{dE}{dx} + IR = 0 \quad \text{II.3.2.1}$$

$$dI = -\frac{E}{Z}\,dx \quad \text{y por lo tanto} \quad \frac{dE}{dx} + \frac{E}{Z} I = 0 \quad \text{II.3.2.2}$$

Dado que R y Z dependen de x , combinando Eqs. II.3.2.1 y II.3.2.2 se tiene:

$$\frac{d^2E}{dx^2} - \frac{R}{Z} I = 0 \quad \text{II.3.2.3}$$

$$\frac{d^2I}{dx^2} - \frac{R}{Z} I = 0 \quad \text{II.3.2.4}$$

Cuando se aplica una perturbación de potencial sinusoidal de pequeña amplitud y de frecuencia ω , las soluciones de las ecuaciones II.3.2.3 y II.3.2.4 surgen teniendo en cuenta las siguientes condiciones de contorno :

en $x = 0$ (en la apertura del poro)

$$E = E_0$$

en $x = l$ (base del poro)

$$\frac{dE}{dx} = 0$$

resultando

$$E = E_0[\cosh(\rho x - \rho l)/\cosh \rho l]$$

$$\rho = (R/Z)^{1/2}$$

$$I_0 = -\frac{1}{R} \left[\frac{dE}{dx} \right]_{E=0} = \frac{\rho E_0}{R} \tanh \rho l$$

por tanto la impedancia del electrodo poroso Z_0 resulta

$$Z_0 = \frac{E_0}{I_0} = (RZ)^{1/2} \coth \rho l \quad \text{II.3.2.5}$$

De acuerdo a la ecuación II.3.3.5, las características de la impedancia dependerán del producto ρl . Así, en el caso de un electrodo idealmente polarizable se define $Z = -1/i\omega C_{dl}$, siendo C_{dl} la capacidad de la doble capa eléctrica. En estas condiciones y considerando un poro semi-infinito $\rho l \gg 1$, la impedancia en el diagrama de Nyquist será una recta a 45° en el primer cuadrante. En el caso de un poro finito se cumplirá $\rho l \ll 1$ y, la impedancia tendrá la forma de la función \coth .

Similarmente, a través de modelos más complejos es posible considerar geometrías de poros cónica, trapezoidal y globular (Kaiser et. al 1976; Real, 1992) los cuales han sido empleados tanto en el análisis dinámico de electrodos idealmente polarizables como no polarizables.

De este modo, el estudio de un fenómeno fisicoquímico lleva a la elaboración de un modelo, que es una representación racional de dicho fenómeno, a menudo matemática, y que contiene solamente las características esenciales del sistema real. Tales modelos intentan :(i) explicar los hechos experimentales, y (ii) predecir el comportamiento del sistema en diversas condiciones. Con estas consideraciones generales en mente, frente a un conjunto de datos experimentales obtenidos con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, se puede desarrollar un modelo propio ó adaptar modelos generales propuestos en la literatura (de Levie,1961, Kaiser et. al 1976, Macdonald, Ross 1987; Macdonald, D.D.1977).

Por otra parte, la calidad de la información obtenida se puede evaluar a fin de establecer la eventual participación de ruido en la señal de respuesta ó bien de la ausencia de condiciones de linealidad y estabilidad del sistema. A tal fin se aplican las transformadas de Kramers-Kronig (K-K) (Macdonald-Urquidi, 1985) al conjunto de datos experimentales obtenidos como Z' y Z'' . En este estudio se eligió la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) dada su potencialidad como herramienta de diagnóstico, y la relativa facilidad con que pueden analizarse mecanismos de reacción complejos. Además, los datos de impedancia se pueden obtener con buena exactitud en un sólo experimento cubriendo un amplio alcance de frecuencias (10^4Hz - 10^{-3}Hz). Consecuentemente, EIS es capaz de detectar fenómenos de relajación cuyas constantes de tiempo difieren ampliamente.

II.4.- Consideraciones sobre el proceso de disolución de electrodos de níquel en soluciones de ácido sulfúrico con y sin presencia de iones cloruro.

La electrodisolución de níquel en soluciones acuosas ácidas en presencia y ausencia de iones cloruro, ha sido y es objeto de numerosos estudios motivado en la práctica, por la destacada importancia tecnológica como

elemento integrante de aleaciones como aceros inoxidables y bronce, y también por razones fundamentales, tendientes a mejorar el entendimiento del mecanismo involucrado en este proceso.

El comportamiento electroquímico de electrodos de níquel, particularmente relacionado a los procesos de electrodisolución y pasivación en soluciones fuertemente ácidas ha sido objeto de numerosos estudios (Brusic, 1972; Arvia y Posadas, 1975) y publicaciones sobre el tema (Real et. al, 1980; Saraby-Reintjes, 1985; J.Scherer et.al, 2003; F.Said et. al, 2005) empleando tanto técnicas electroquímicas solamente como combinadas con técnicas modernas in situ de microscopía de efecto túnel y difracción de rayos X.

Se realizaron estudios electroquímicos empleando técnicas no estacionarias (Real et. al, 1980, y MacDougall y Cohen, 1975; Vilche y , 1976). Los voltamogramas obtenidos empleando barridos de potencial lineal simples y repetitivos muestran, en la región de potencial asociada con los procesos de disolución prepasivación y pasivación del níquel en soluciones conteniendo acuosas de ácido sulfúrico, la presencia de dos picos de corriente (I y II) ubicados en las cercanías del de equilibrio calculado para el electrodo de NiO (Real et. al, 1980; MacDougall y Cohen, 1975; Vilche y Arvia, 1976; Vilche y Arvia, 1978a; Zamin e Ives, 1979). La contribución relativa de éstos picos cambia con la composición de la disolución, incluyendo el pH (Vilche y Arvia, 1978a; Melendres y Baer, 1986), con la perturbación aplicada a la interfaz (Vilche y Arvia, 1976), con la historia del electrodo incluyendo el grado de superficie electroreducida alcanzada mediante tratamientos previos (MacDougall y Cohen, 1976) y con las condiciones hidrodinámicas (MacDougall y Cohen, 1975; Vilche y Arvia, 1978a). Por otra parte, las curvas de polarización obtenidas con electrodos de níquel en disoluciones acuosas de Na_2SO_4 a pH 3 mostraron un primer pico agudo y una extensión de la región de potencial correspondiente a la electrodisolución activa con resolución de multiplicidad de picos asociada a la presencia de impurezas (MacDougall y Cohen, 1975). Sin embargo, otros autores (Melendres y Baer, 1986) asociaron la multiplicidad de picos al propio fenómeno de

corrosión/pasivación de níquel en soluciones diluidas conteniendo iones sulfato.

Como ha sido mencionado anteriormente, varios autores (Arvia y Posadas, 1975; Vilche y Arvia, 1978a; Real et. al, 1980) mostraron la influencia de la composición iónica de la disolución en el comportamiento electroquímico del níquel. En particular, el estudio en presencia de iones cloruro resulta de gran interés debido a que estos iones pueden originar el proceso de corrosión por picado cuando su concentración y el potencial aplicado excedan ciertos umbrales (Szkłarska-Smialowska, 1971; MacDougall, 1979; MacDougall y Graham, 1982). Por las razones mencionadas, la disolución anódica y el fenómeno de transición del estado activo al estado pasivo ha sido ampliamente investigado en disoluciones conteniendo aniones como Br^- , F^- , I^- y, particularmente Cl^- (Burstein y Wright, 1976; Bengali y Nobe, 1979; Saraby-Reintjes, 1985). La mayoría de estos autores concluye básicamente que el mecanismo de electrodisolución, similarmente a lo que ocurre con otros metales como Fe y Co, involucra un intermediario adsorbido sobre la superficie del electrodo (Arvia y Posadas, 1975; Real et. al, 1980). Además, se dieron distintas interpretaciones (Burstein y Wright, 1976; Bengali y Nobe, 1979; MacDougall, 1979) sobre la influencia de iones Cl^- en el mecanismo de disolución activa y pasivación de electrodos de Ni en disoluciones acuosas, aunque aquellas no son completamente consistentes con el esquema de reacción propuesto y su relación con los parámetros cinéticos.

En el capítulo IV de este trabajo se presenta un estudio sistemático de la fenomenología de la transición estado activo - estado pasivo de electrodos de níquel en disoluciones conteniendo ácido sulfúrico y sulfato de potasio a valores de pH entre 0,4 y 5,7 y diferente concentración de iones cloruro, para distintos programas de perturbación de potencial y condiciones hidrodinámicas empleando técnicas voltamétricas y de electrodos de disco rotante.

II.5.- Evaluación de calidad de la respuesta en frecuencias mediante las transformadas de Kramers-Kronig.

En los últimos años se ha intensificado el empleo de la espectroscopía de impedancia electroquímica para investigar los mecanismos de los procesos de transferencia de carga y de materia, relacionados con la corrosión y pasividad de metales (Gabrielli, 1990; Macdonald y Mc Kubre, 1982, Sadkowski et al., 2004).

Un problema crítico en el análisis dinámico de sistemas mediante la respuesta en frecuencias es el de conocer la validez de los datos experimentales. En electroquímica las transformadas de Kramers-Kronig (Gabrielli, 1990), han sido aplicadas ocasionalmente para analizar la calidad de datos de impedancia y admitancia (Macdonald y Urquidi 1985; Urquidi-Macdonald M. et. al 1986; Tuck C. 1984; Van Meirhaeghe et. al 1976; Cahan y Chen 1982). El desarrollo de algoritmos prácticos (Macdonald y Urquidi 1985; Urquidi-Macdonald M. et. al 1986; Tuck C. 1984) ha hecho posible la aplicación de las transformadas de Kramers-Kronig al análisis de la calidad de los datos de impedancia y de admitancia en sistemas electroquímicos (Cahan y Chem 1982; Castro et. al, 1991; Lang et. al, 1993, Ibars et.al, 2004; Real et. al. 2006). Los sistemas reales se comportan ocasionalmente como sistemas lineales o al menos sistemas no lineales con desviación despreciable de la linealidad. Por otra parte, no siempre la relación que puede establecerse entre una perturbación a la entrada y una señal aparente a la salida constituye una función de transferencia válida debido a que la señal de entrada puede no ser el único estímulo que recibe el sistema. En este caso, parte de la respuesta observada no tendrá una correlación directa con la señal de entrada propiamente dicha. Sesenta años atrás, Kramers y Kronig desarrollaron relaciones integrales entre la parte real y la parte imaginaria de la función de transferencia. Estas integrales fueron derivadas suponiendo cuatro condiciones básicas para el sistema: lineal, causal, estable y finito.

Linealidad : un sistema se considera lineal cuando la respuesta de una suma de señales individuales es igual a la suma de las respuestas individuales. En la práctica esto también indica que la función impedancia del sistema no es una función de la magnitud de la perturbación.

Causalidad: es obviamente necesario que la respuesta temporal de un sistema a cualquier estímulo deba ser real y no compleja. Si el sistema está en equilibrio y se aplica una perturbación a tiempo $t=0$ la respuesta debe ser también cero para $t<0$. Si la respuesta temporal se evalúa en el plano complejo ($s=i\omega$), dicha condición requiere que para $t<0$, $\omega=2\pi f=0$ (f es la frecuencia en Hz). A partir del teorema de Cauchy se conoce que dada un función $Z(s)$ que es analítica se cumple:

$$\oint Z(s) ds = 0$$

ecuación que representa la descripción matemática de la condición de causalidad. Sin embargo si la función $Z(s)$ tiene una singularidad, la condición de causalidad se cumplirá cuando la suma de los residuos de polos(singularidades) dentro del dominio de C sean cero. Según la integral de Cauchy el residuo de polos " a_i " puede calcularse como:

$$(2\pi f)^{-1} \oint \frac{Z(s)}{s-a} ds = f(a_i)$$

Por lo tanto la condición de causalidad requiere que $\sum f(a_i) = 0$

En consecuencia, el sistema será causal cuando la función de transferencia $Z(s)$ no presente singularidades en el dominio de interés ó si la suma de residuos es cero. Físicamente esto significa que el sistema no genera ruido (en corriente o en potencial) en ausencia de una señal externa. Esta es una consideración muy importante en sistemas electroquímicos, dado que las interfaces son inherentemente activas y de hecho generan ruido en corriente ó en potencial en ausencia de un estímulo externo. Si bien ese ruido es de

unos pocos microvoltios ó nanoamperes y, en general, son pequeños comparados con la señal de perturbación y de respuesta, la ausencia de causalidad en electroquímica es la causa principal de falla de las transformadas K-K.

Estabilidad: Si la función compleja $Z(s)$ es analítica y no contiene singularidades que no puedan ser evitadas y, por lo tanto, el sistema se puede considerar como pasivo y estable. En caso contrario, si existen polos la función no es analítica en dichos puntos y el sistema será activo e inestable. Físicamente esto significa que el sistema puede generar señal de salida que no será función de la señal de entrada.

Un sistema pasivo deberá satisfacer que $Z(s) \in \text{Re}$ cuando $\omega \rightarrow 0$ y $\text{Re}[Z(s)] \geq 0$ cuando $i\omega \geq 0$, siendo Re la parte real del vector impedancia $Z(s)$. Esta última condición asegura que en el sistema no existen resistencias negativas. Esta aparente restricción sobre la aparición de resistencias negativas es de gran interés en electroquímica, debido a que es posible observar experimentalmente que $\text{Re}[Z(s)] \leq 0$ para $i\omega \geq 0$, cuando se analiza el mecanismo de la transición activo pasivo (Urquidi y Macdonald, 1990).

Finita: Esta condición exige que la parte real e imaginaria de la función impedancia sea finita en todo el alcance de frecuencias considerado. Las transformadas K-K se pueden describir para la función $Z(i\omega)$ como:

$$Z'(\omega) - Z'(0) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x/\omega Z''(x) - Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx$$

$$Z''(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x Z'(x) - \omega Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx$$

Por lo tanto, cualquier sistema que cumpla con las condiciones de linealidad estabilidad, y causalidad (ie. circuito eléctrico) deberá satisfacer las transformadas K-K siempre que el alcance de frecuencias sea lo suficientemente amplio como para permitir el cálculo de dichas integrales y

que el algoritmo empleado sea previamente confirmado con datos provenientes de un circuito eléctrico.

En el capítulo V se estudia el cumplimiento de estas transformadas para evaluar la calidad de los datos obtenidos mediante el análisis dinámico de sistemas en procesos de disolución de metales, que se caracterizan por ser altamente no lineales. Se analiza en particular el proceso de disolución de aluminio en disoluciones fuertemente alcalinas y la electrodisolución de cobalto en soluciones de carbonato/bicarbonato .

II.6. - Consideraciones sobre la disolución, pasivación en la evaluación de ánodos de aleaciones de aluminio.

Las baterías de aluminio aleado -aire son de interés desde el punto de vista de su empleo como fuente de potencia para propulsión de automóviles eléctricos. Ellas consisten de un ánodo de una aleación de aluminio, un cátodo de aire y un electrolito apropiado. Se han investigado soluciones electrolíticas ácidas, neutras y alcalinas, prefiriéndose estas últimas en la mayoría de las aplicaciones debido a la mejor eficiencia del cátodo de aire.

En general, el comportamiento de la batería de aluminio-aire está determinado por las propiedades electroquímicas y de resistencia a la corrosión del ánodo de aluminio aleado el cual representa al combustible. El aluminio puro constituye un elemento de alta actividad y es utilizado directamente en electrolitos de elevada alcalinidad como los requeridos para mejorar el comportamiento del electrodo de aire. Debido a esto, se producen elevadas pérdidas coulombicas durante la descarga y pérdidas del ánodo-combustible por el proceso de corrosión durante el período de circuito abierto. Consecuentemente, un gran número de investigadores (Despic et. al, 1976; Hom et. al, 1985; Macdonald, et. al, 1988a; Real et. al, 1988; Macdonald et. al, 1988b) concentraron sus estudios para diseñar y evaluar aleaciones de aluminio conteniendo elementos tales como Ga, In, Tl, Te, Sn y Hg, con el objeto de inhibir la reacción de descarga de hidrógeno y, por lo tanto, el proceso de corrosión. Si bien las primeras investigaciones

(Macdonald et. al, 1988a) permitieron el desarrollo de algunas aleaciones que presentaron velocidades de corrosión sustancialmente más bajas que la del aluminio puro, el esfuerzo ha sido de naturaleza fundamentalmente empírica y se le otorgó poca importancia al mecanismo por el cual los elementos aleantes, en concentraciones de algunas décimas de 1%, producían un marcado efecto. Dado que muchos de los elementos empleados presentan efectos sinérgicos (Macdonald et. al, 1988a; Macdonald et. al, 1988b) y que un gran número de elementos afecta el comportamiento de corrosión del aluminio, los intentos empíricos para el desarrollo de nuevas aleaciones resultarían muy costosos y consumirían mucho tiempo. Previamente, se ha desarrollado un estudio fenomenológico (Macdonald et. al. 1988b) que permitió modelar los procesos de pasivación y activación de aleaciones de aluminio en soluciones alcalinas. En estos casos, para valores de potencial mayores que el potencial de activación crítico se produce la oxidación de una película delgada de elementos aleantes en su forma metálica. Si bien este modelo representa una guía en el desarrollo de ánodos aleados para su uso como combustibles más avanzados, poco se conoce a nivel molecular sobre el mecanismo de disolución del aluminio en medios electrolíticos alcalinos y en el capítulo VI de este trabajo, se presentan los estudios realizados para analizar dichos aspectos.

II.7. - Consideraciones generales sobre la disolución de cobalto en soluciones de carbonato-bicarbonato.

El cobalto es un metal muy empleado como aleante en aleaciones de diversas aplicaciones industriales, militares y bio-ingeniería. En particular las aleaciones de níquel-cobalto se destacan por su elevada resistencia a la corrosión a altas temperaturas. Por otra parte, recientemente ha interesado el estudio del comportamiento electroquímico de aleaciones de CoCrMo empleadas en prótesis dentales y en soluciones biológicas que contienen iones bicarbonato (Hodgson et. al., 2004.)

El proceso de electrodisolución de los metales del grupo del hierro en soluciones buffer en presencia del par iónico bórico-borato, depende

fuertemente del pH y de las características de la perturbación eléctrica de la interfaz, pero hasta ahora resulta ser prácticamente independiente de las condiciones hidrodinámicas.

El estudio de estos procesos de corrosión resulta de interés tanto desde el punto de vista aplicado como teórico, particularmente en sistemas acuosos capaces de absorber dióxido de carbono, como las disoluciones acuosas de carbonato-bicarbonato .

Numerosos estudios de la cinética y el mecanismo de la disolución de metales de transición del grupo del hierro en disoluciones buffer conteniendo iones carbonato-bicarbonato muestran contrariamente a lo que se pensaba, una influencia considerable de la concentración de iones bicarbonato y de la hidrodinámica del sistema tanto en el proceso de electrodisolución y como de pasivación de electrodos de hierro(Castro y Vilche, 1992), níquel(Bohe, et. al 1990), cobre(Ribotta et. al 1995) y cobalto(Davies y Burstein, 1980; Burstein y Davis, 1980; Gervasi et. al, 1989; Real, 1997; Calderon et al, 2002; Simard y Gallant, 2004, Real et.al, 2006). Así, los estudios realizados con electrodos rotantes de cobalto (Gervasi et. al, 1989) demuestran que el proceso de electrodisolución a potenciales correspondientes al estado prepasivo tiene lugar a través de la participación del ión bicarbonato generando especies complejas de Co(II). En consecuencia, la interacción de especies Co(II) con iones bicarbonato para formar complejos solubles puede ser la explicación del comportamiento tan diferente observado para Co en soluciones conteniendo iones carbonato-bicarbonato comparado con disoluciones de ácido bórico (Davies y Burstein, 1980).

Este comportamiento es de importancia cuando se emplean disoluciones acuosas de carbonato bicarbonato, por la posibilidad de controlar el pH de del proceso. Esto justifica la continuación de las investigaciones sobre el mecanismo de electrodisolución de cobalto en disoluciones buffer de carbonato-bicarbonato, las cuales se describen en el capítulo VII.

II.8. Consideraciones sobre la caracterización de superficies porosas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica.

La complejidad de la naturaleza aleatoria de una superficie metálica porosa donde se desarrolla el proceso de electrodisolución, ha conducido a modelar la interfaz por analogía con circuitos eléctricos de líneas de transmisión para poros simples considerados como poros cilíndricos (de Levie, 1964 y 1967) y para los más complejos como poros cilíndricos, cónicos, trapezoidales y globulares (Kaiser et.al, 1976; Real, 1992).

Las películas de pinturas formuladas con un vehículo orgánico como por ejemplo de etilsilicato y un pigmento inorgánico como partículas de polvo de cinc, constituyen un método de protección de la corrosión muy frecuentemente empleado.

Las películas de pinturas ricas en cinc deben su carácter protector contra la corrosión del acero naval, por ejemplo, a su alto contenido de polvo metálico de cinc disperso en un vehículo que puede ser orgánico ó inorgánico. Para asegurar una protección catódica efectiva, la dispersión de estas partículas en el vehículo debe asegurar tanto un buen contacto eléctrico entre partículas adyacentes y de ellas con el sustrato de acero. Durante muchos años se emplearon métodos electroquímicos que permiten obtener información confiable acerca de la detección y evaluación del grado de deterioro de estas películas. En los últimos años, el empleo de técnicas rápidas como la espectroscopía de impedancia electroquímica (Macdonald y McKubre, 1981), ha permitido evaluar la capacidad anticorrosiva de un determinado esquema de película de pintura (Armstrong et. al., 1977; Mansfeld y Kending, 1985; Novoa et. al., 1989; Kending y Scully, 1990; Armas et. al, 1992; Gervasi et.al., 1994; Bucharsky et.al., 1996; Marchebois et. al, 2002).

Si bien se acepta que las películas ricas en cinc, debido a la presencia de huecos, se comportan como un electrodo poroso, no ha habido intentos de modelar el proceso de disolución del metal de acuerdo a estas condiciones.

Además, su exposición en electrolitos agresivos promueve la formación de productos de corrosión dando origen a efectos de bloqueos de la estructura porosa. Por lo tanto, surge el interés de estudiar los cambios de la respuesta de impedancia de la electrodisolución de cinc en estas estructuras porosas y establecer los parámetros del modelo que permitan caracterizar los cambios del área activa, responsable de la protección del metal base, debido al proceso de electrodisolución del cinc en la película. Esta discusión se presenta en el capítulo VIII.

CAPITULO III

EXPERIMENTAL

III.1. - Celdas Electroquímicas

a) Se utiliza una celda convencional de vidrio Pyrex, con tres compartimientos separados por placas de vidrio sinterizado para separar los diferentes electrodos. El compartimiento central contiene el electrodo de trabajo y un sistema que permite burbujear y mantener una atmósfera de nitrógeno en la solución. El electrodo de referencia se aloja en el segundo compartimiento que se conecta al resto de la celda por un capilar de Luggin - Haber ubicado muy cerca del electrodo de trabajo a fin de minimizar las pérdidas óhmicas. En el tercer compartimiento se coloca el contraelectrodo y dispone de un burbujeador de nitrógeno para eliminar el oxígeno disuelto en la disolución o cualquier producto gaseoso que se genere durante el experimento.

b) Para los estudios electroquímicos descritos en el capítulo VI se emplea una celda de cloruro de polivinilo transparente (PVC) de 10 cm de largo con dos secciones: la de estudio propiamente dicha y la sección colectora del hidrógeno generado en la primera. La celda trabaja con electrolito circulante impulsado a 10cm/s por una bomba de diafragma Cole-Parmer(Modelo 7140-10). El electrolito entraba a la sección de estudio desde un reservorio. Cada una de las secciones de la celda alojaba sus respectivos electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo, para permitir el control potencioestático del proceso de oxidación del hidrógeno generado por corrosión.

Previo a cada experimento, las disoluciones electrolíticas y el espacio de la celda se desoxigenan mediante burbujeo de nitrógeno de pureza 99,99%.

III.2. - Electrodos

a) Capítulo IV: Electrodos de alambre y disco de níquel policristalino de calidad "Specpure", Johnson Matthey Chemicals Ltd., de área geométrica 0.25 cm^2 y 0.07 cm^2 respectivamente, montados sobre soportes de Teflón.

b) Capítulo VI: Electrodos de discos de aluminio 99,99% de pureza de $0,28 \text{ cm}^2$ montados sobre resina acrílica. En la sección colectora, se utilizó un electrodo poroso de níquel electroplatinado para medir la velocidad de producción de hidrógeno generado en el electrodo de aluminio mediante su oxidación en el electrodo de trabajo colector.

c) Capítulo VII: Electrodo de cobalto policristalino calidad "Specpure", Johnson Matthey Chemicals Ltd. en forma de disco de área geométrica de 0.07 cm^2 .

d) Capítulo VIII: Electrodos de acero (SAE 1020) pintado con pinturas que emplean etil-silicatos como vehículo y polvos de cinc (83% w/w) como pigmento. Se emplean láminas rectangulares de 13 cm^2 de área geométrica. Muestra 1 - espesor $150 \mu\text{m}$ y Muestra 2 - espesor $75 \mu\text{m}$

La limpieza superficial empleada en a) b) y c) consistió en sucesivos pulidos mecánicos, iniciando con papel esmeril (400 y 600) y luego con suspensión de alúmina de 1 y 0.3 micrones en acetona. Posteriormente se enjuagaron con agua tridestilada y se catodizaron durante 1 min. en la zona de potencial correspondiente a la descarga de hidrógeno.

III.2.2. Electrodos de Referencia

Se utilizó calomel saturado como electrodo de referencia, en las experiencias descritas en los capítulos IV, y VII, aunque en el texto los potenciales están referidos a la escala del electrodo normal de hidrógeno

(ENH). En las experiencias descritas en el capítulo VI se empleó un electrodo de Hg/HgO/ 4MKOH para cada una de las secciones de la celda.

III.2.3. Contraelectrodos

Como contraelectrodo se utilizó una chapa de platino de área grande, que se trata previamente con HNO₃ en caliente, luego se expone a una llama reductora y por último se lava con agua tridestilada.

Para la celda descrita en III.2.1. b), tanto en la sección de estudio como en la sección colectora, se emplea una varilla de grafito como contraelectrodo.

III.3. - Disoluciones electrolíticas

a) Capítulo IV:

Disoluciones de ácido sulfúrico-sulfato de sodio de composición :

$x \text{ M H}_2\text{SO}_4 + y \text{ M K}_2\text{SO}_4$, ($0 \leq x \leq 0,25$; $0 \leq y \leq 0,25$) y pH entre 0,4 y 5,7.

Disoluciones conteniendo iones cloruro de composición:

$0,005 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + x \text{ M KCl}$ ($0 \leq x \leq 0,1$)

b) Capítulo VI:

Disoluciones acuosas 4 M KOH.

Se emplearon drogas de calidad "proanálisis" y las disoluciones se prepararon con agua tridestilada.

c) Capítulo VII:

Soluciones buffer de carbonato-bicarbonato

Se emplearon disoluciones electrolíticas conteniendo $x \text{ M KHCO}_3 + y \text{ M K}_2\text{CO}_3$ ($0,075 \leq x \leq 2,25$; $0,05 \leq y \leq 1,5$), en el alcance $8,9 \leq \text{pH} \leq 10,5$. El agua tridestilada empleada en este caso fue previamente hervida para eliminar el CO₂.

d) Capítulo VIII:

Disolución de agua de mar artificial (3% Na Cl).

III.4. - Instrumental

III.4.1. - Medidas potenciodinámicas

III.4.1.1. - Potenciostatos.

Para velocidades de barrido comprendidas entre 0,001 V/s y 0,2 V/s se utilizó un potenciostato "LYP Electrónica", impedancia de entrada $10^7 \Omega$ y tiempo de respuesta igual a 10^{-5} s, provisto de un sistema de compensación de caída óhmica.

III.4.1.2. - Generador de funciones de potencial.

Se emplearon generadores de funciones rampa, marca "LYP Electrónica" para obtener distintas formas de perturbación de potencial (E/t). En todos los casos las funciones (E/t) están caracterizadas por los potenciales de conmutación catódico y anódico, $E_{s,c}$ y $E_{s,a}$, respectivamente y las velocidades de barrido de potencial en sentido positivo v_a y negativo v_b . Los programas de potencial que se aplican a cada interfaz se hallan descriptas en el texto.

Los programas E/t empleados consistieron en barridos de potencial triangulares simples (BPTS) y repetitivos (BPTR) y programas complejos con variación controlada del potencial, con tiempos de espera (τ) según el caso.

El generador de funciones seleccionar los potenciales de conmutación, las velocidades y el sentido del barrido de potencial, permitiendo además variar la velocidad de barrido entre 10^{-3} V s^{-1} y 10 V s^{-1} , con un error de pendiente del 2%.

III.4.1.3. - Registrador X-Y.

Los perfiles potenciodinámicos corriente/potencial (I/E) para velocidades inferiores a 0,4V/s fueron obtenidos con un registrador marca "Houston Instruments" de exactitud de $\pm 0,2\%$ y linealidad de $\pm 0,1\%$, y la aceleración de la pluma hasta 2500 cm/s. A velocidades inferiores a 10 mV/s se usó un registrador Hewlett-Packard 7004 B con una exactitud de 0,2% y linealidad de 0,1%, equipado con filtros de atenuación de ruido modelo 17175 A.

III.4.1.4. - Electrodo rotante de disco

Se empleó un electrodo rotante de disco de níquel y de cobalto que permite variar la velocidad de rotación del electrodo desde 30 rpm hasta 10^4 rpm con exactitud ± 2 rpm.

III.4.1.5. - Analizador de respuesta en frecuencia

Para las medidas de impedancia electroquímica se emplearon señales sinusoidales a frecuencias discretas. El equipo empleado fue un analizador de respuesta en frecuencia (ARF) marca Solartron Schlumberger modelo 1250. El equipo permite medir la ganancia y la fase características del sistema estimulado mediante una señal sinusoidal de frecuencia dada.

Las tres secciones principales del ARF 1250 son:

- 1) El generador que produce la señal de perturbación en forma de ondas sinusoidales, ondas cuadradas u ondas triangulares.
- 2) El analizador que mide la respuesta al estímulo.
- 3) El visor digital que muestra los resultados en las formas
 - a) Cartesiana (a,ib);

- b) Polar (r, θ);
- c) log-polar ($\log r, \theta$).

El equipo permite perturbar el sistema con señales sinusoidales a frecuencias comprendidas entre 0.1mHz y 70KHz con exactitud 0,01%, permitiendo elegir un barrido automático de frecuencias en forma logarítmica ó lineal. La amplitud de la onda puede variar entre 0 y 10,23 V. La onda se puede superponer a una señal continua cuyo potencial puede variar entre -10,23 V y 10,23 V.

El analizador de respuesta en frecuencias está conectado por medio de una interfase IEEE 488 a una computadora personal PC, obteniéndose los resultados en la forma de diagramas de Nyquist y Bode.

III.4.1.6. - Interfaz Electroquímica

La interfaz electroquímica 1186 Solartron provee los requerimientos para el control y la medida de las características de una celda electroquímica. La impedancia de entrada es mayor que $10^7 \Omega$ y sus características permiten medir impedancias de hasta 10Ω con una exactitud de $\pm 1,5\%$, y de hasta $10 \text{ k}\Omega$ con $+0,5\%$ de exactitud. Se puede utilizar como equipo único o conectado a un analizador de respuesta en frecuencia como el anteriormente descrito. En la figura III.1. se muestra el esquema del sistema para la medida de la impedancia de un sistema electroquímico Este equipo permite fijar niveles de polarización entre -12V y +12V. Esta interfaz posee además un sistema compensador de caída óhmica.

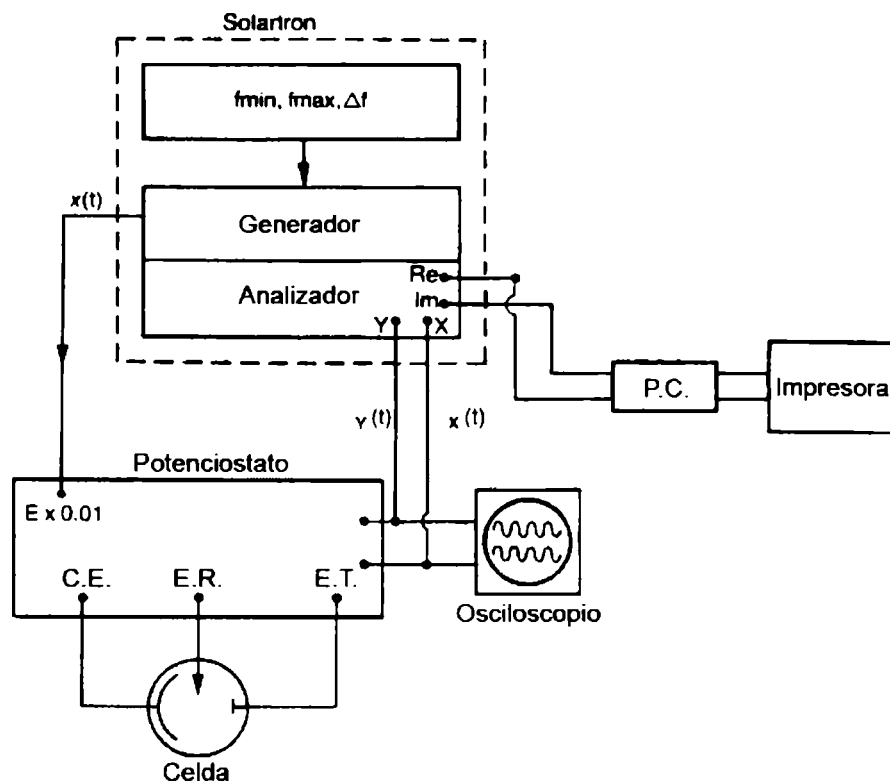


Fig. III.1. Esquema del sistema de medida de impedancia

III.4.2. - Microscopía electrónica de barrido

Las superficies de electrodos se observaron con un microscopio electrónico de barrido SEM-Philips 505-B. Esta técnica consiste en la perturbación de la superficie de la muestra mediante un haz de electrones que se dirigen en el sentido x-y de la superficie. Los electrones secundarios generados se analizan y emplean para modular un tubo de rayos catódicos que permite construir la imagen.

CAPITULO IV

DISOLUCIÓN DE NÍQUEL EN DISOLUCIONES ACUOSAS DE ÁCIDO SULFÚRICO CON Y SIN PRESENCIA DE IONES CLORURO.

IV.1. Resultados del proceso de disolución de níquel en disoluciones acuosas de ácido sulfúrico.

A pH en el rango $0,4 < \text{pH} < 3$, los perfiles potenciodinámicos estabilizados de electrodos de níquel en disoluciones acuosas de ácido sulfúrico (Fig IV.1), exhiben los picos de corriente anódica (picos I y II) y un pequeño pico de corriente catódica (pico III).

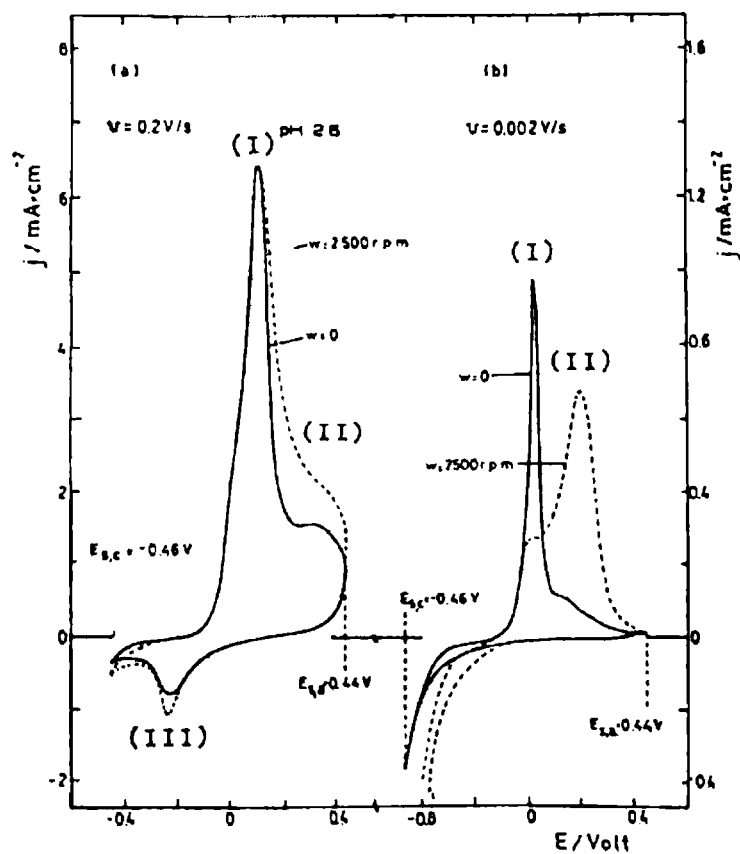


Fig.IV.1. Influencia de w en el voltamperograma obtenido: a) $0,2 \text{ V/s}$ y b) $0,002 \text{ V/s}$ en disolución $0,005\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,245\text{M K}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=2,6$)

Cuando la velocidad de barrido de potencial (v) aumenta, estos perfiles resultan independientes de la velocidad de rotación (w), del disco de níquel,.

La altura del pico I ($j_{p,I}$) disminuye con el aumento de w , y este efecto es más marcado cuando v disminuye. Para v constante, la altura del pico II ($j_{p,II}$) aumenta con w (Fig. IV.2).

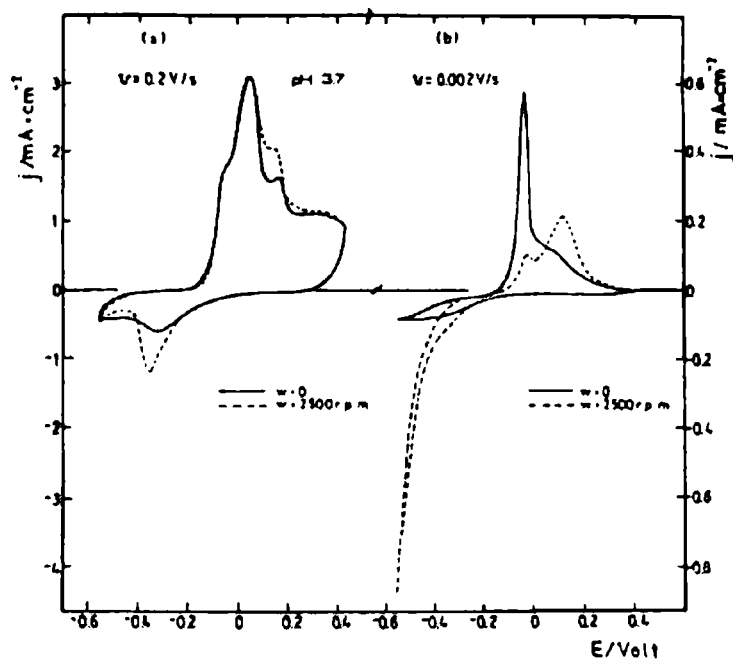


Fig. IV.2. Influencia de w en el voltamperograma obtenido: a) 0,2 V/s y b) 0,002 V/s en disolución 5×10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25MK $_2$ SO $_4$ (pH=3,7)

Para pH más altos, se observa que el cambio de la altura relativa de los picos I y II es más marcado. A pH constante, el potencial del pico I (E_{pI}) cambia linealmente con $\log v$, independientemente de w , con una pendiente igual $0,06 \pm 0,01$ V/dec. A v constante, E_{pI} , decrece linealmente con el pH con la pendiente $-0,06 \pm 0,01$ V/pH. La altura del pico I muestra diferentes dependencias con v , según la hidrodinámica del sistema. Para disoluciones agitadas, el valor de j_{pI} es menor que para disoluciones sin agitación y, a su vez, el grafico j_{pI} vs. $v^{1/2}$ se desvía de la linealidad, tanto mas cuanto menor es v . A pH constante, la carga voltamperométrica Q , medida desde $E_{s,c}$ hasta E_{pI} cambia con $v^{-1/2}$ (Fig. IV.3) y a v constante, disminuye con el aumento de pH. Análogamente, a bajas v , el grafico Q vs. $v^{-1/2}$ depende de w . En ambos casos, el valor límite de Q para $v \rightarrow \infty$ es prácticamente el menor, $Q_p \cong 2$ mC/cm 2 . Este valor se puede asociar con la carga de la parte interna de la película pasivante.

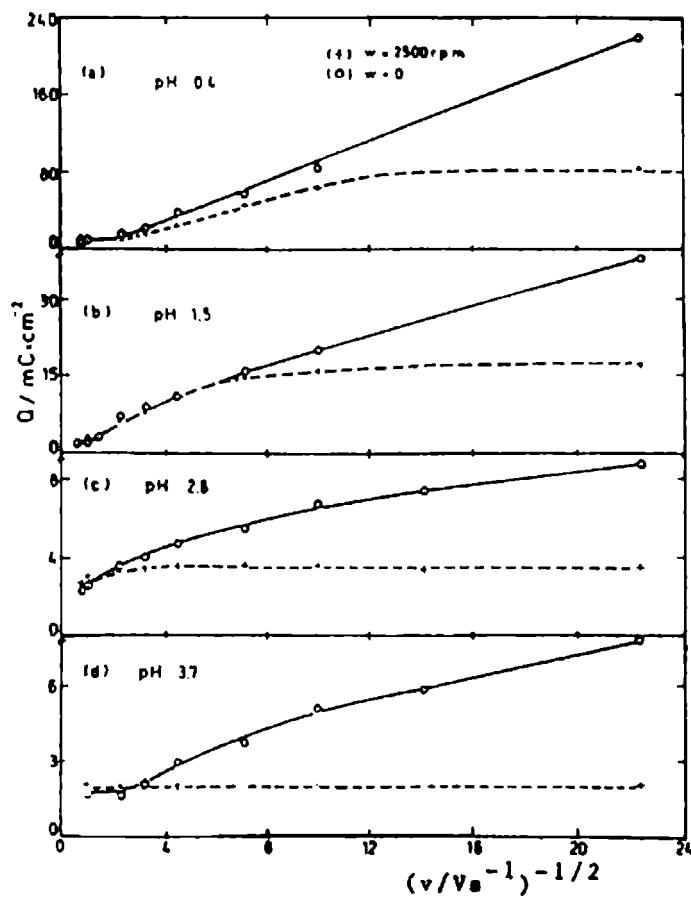


Fig. IV.3. Dependencia de la carga registrada hasta el máximo de pico I (Q) con $v^{1/2}$ en disoluciones de distintos pH. (O) soluciones quietas; (+) soluciones agitadas.

A velocidades de barrido bajas y en condiciones de agitación, la carga anódica Q' luego de ser corregida por el valor de Q_p , alcanza un valor límite que disminuye linealmente con el aumento del pH (Fig. IV.4.) con una

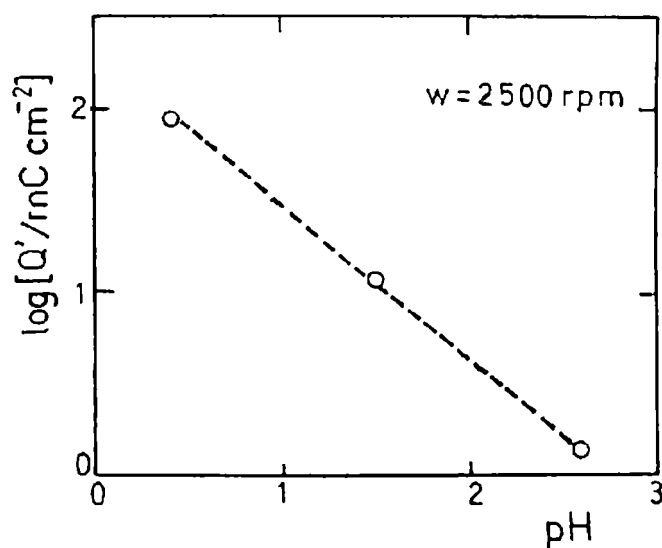


Fig. IV.4. Dependencia de la carga de pico I corregida (Q') con el pH obtenida de los voltamperograma a bajas v y $w = 2500$ rpm.

pendiente cercana a 1, que se puede asociar a una cinética de primer orden respecto al pH.

La mayor influencia de w en la región de transición del estado activo al pasivo se observa a bajas v y altos valores de pH (Fig. IV .1 y IV .2). A w constante, el potencial de pico II ($E_{p,II}$) aumenta linealmente con $v^{1/2}$ aunque la pendiente del gráfico $E_{p,II}$ vs $v^{1/2}$ es independiente del pH (Fig. IV.5.a). Similarmente, $i_{p,II}$ aumenta linealmente con $v^{1/2}$ y en este caso la pendiente del grafico $i_{p,II}$ vs $v^{1/2}$, aumenta con la disminución del pH de la disolución (Fig. IV.5.b).

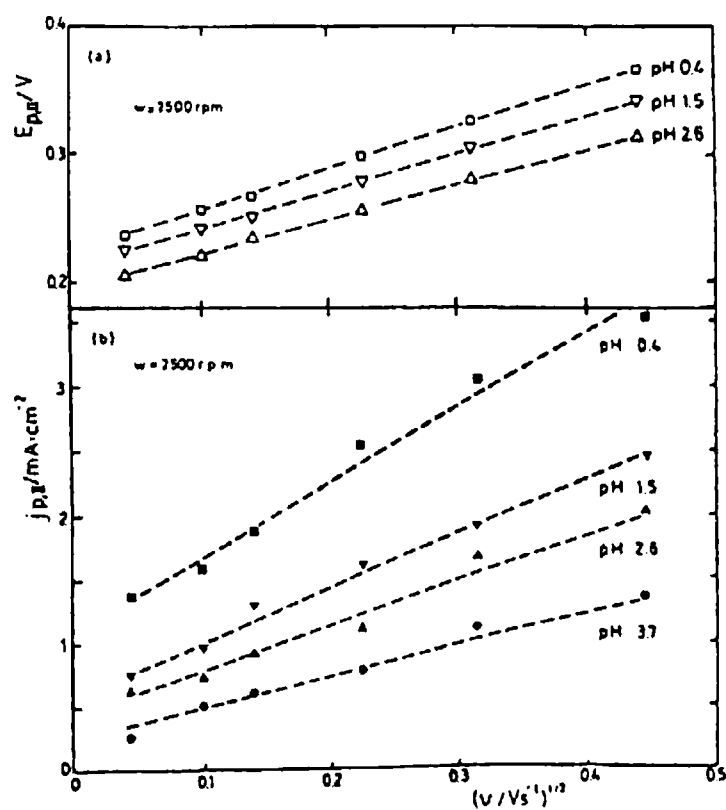


Fig. IV 5 Gráficos (a) $E_{p,II}$ vs $v^{1/2}$ y (b) $j_{p,II}$ vs $v^{1/2}$ obtenida de los voltamperogramas a diferentes valores de pH y a $w = 2500$ rpm.; () y (■) pH=0,4; (▽) y (▼) pH=1,5; (Δ) y (▲) pH=2,6; (O) y (●) pH=3,7.

Estos resultados están de acuerdo con lo que se espera para una reacción electroquímica bajo control óhmico (Calandra et. al. 1974).

Por otra parte, la película de $Ni(OH)_2$ que se forma se puede electroreducir en la zona de potenciales del pico III, y la carga de electroreducción es no mayor que la equivalente a la de unas pocas monocapas.

I.V.2. Resultados del proceso de disolución de níquel en disoluciones acuosas de ácido sulfúrico en presencia de iones cloruro.

Las figuras IV.6 y IV.7 muestran la influencia de la concentración de iones cloruro a 0,2V/s y 0,002V/s.

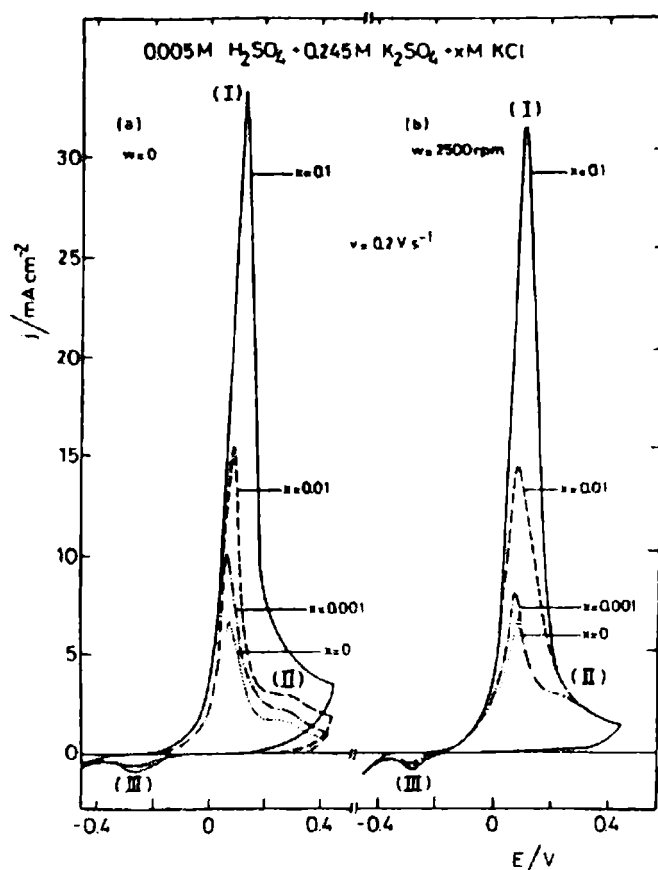


Fig. IV. 6. Influencia de la concentración KCl en los voltamperogramas estabilizados a 0,2V/s. a) Disoluciones quietas; b) $w=2500$ rpm.

Las características del pico I, correspondiente a la transición del estado activo - estado pasivo, dependen fuertemente de la concentración de KCl , de v y, en menor medida, de w . La presencia de iones cloruro en la disolución cambia la porción inicial del voltamperograma en la dirección esperada para una electrodisolución más activa del metal. A concentración constante de KCl, e independientemente de ω , $E_{P,I}$ cambia linealmente con

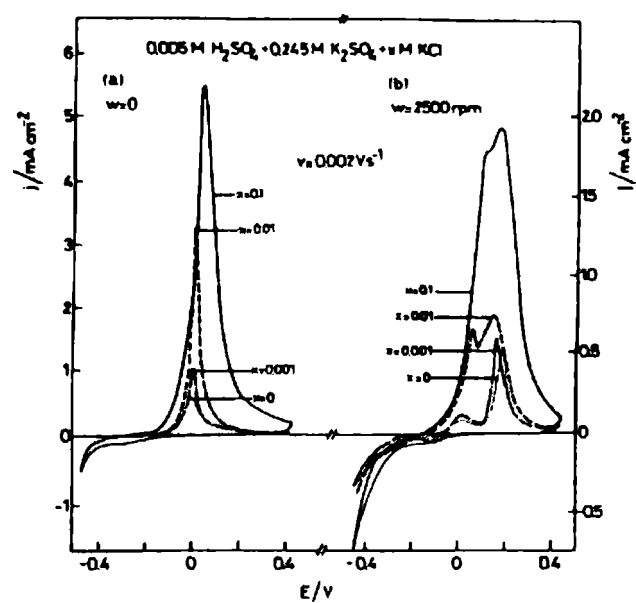


Fig. IV.7. Influencia de la concentración e KCl en los voltamperogramas estabilizados a 0,002V/s. a) Disoluciones quietas; b) w=2500 rpm.

$\log v$ (Fig. IV.8), y la pendiente de la recta es $0,051 \pm 0,005$ V/década.

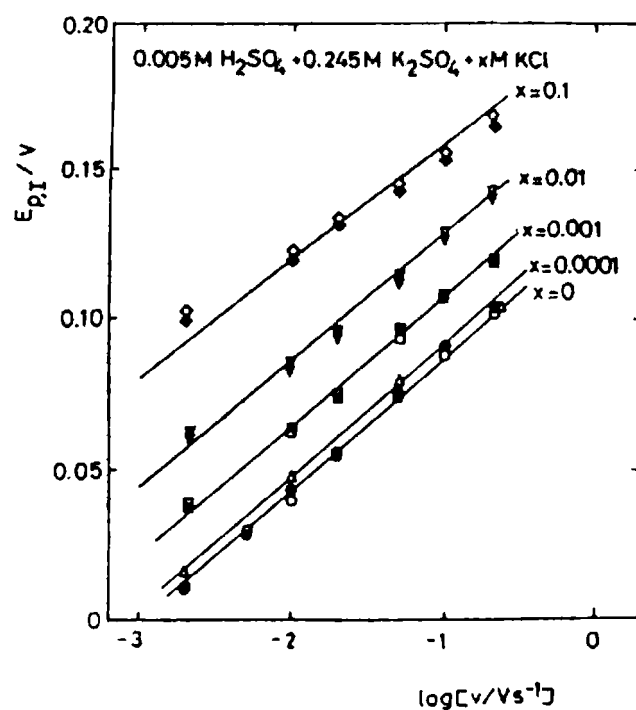


Fig. IV.8. Gráfico E_{p1} vs. $\log v$ a diferentes concentraciones de KCl. Los símbolos vacíos y llenos representan disoluciones quietas y agitadas, respectivamente.

La carga voltamétrica $Q_{p,I}$ medida desde el límite de potencial catódico hasta el potencial del máximo de corriente, cambia con $v^{1/2}$, para una concentración constante de KCl (Fig. IV.9).

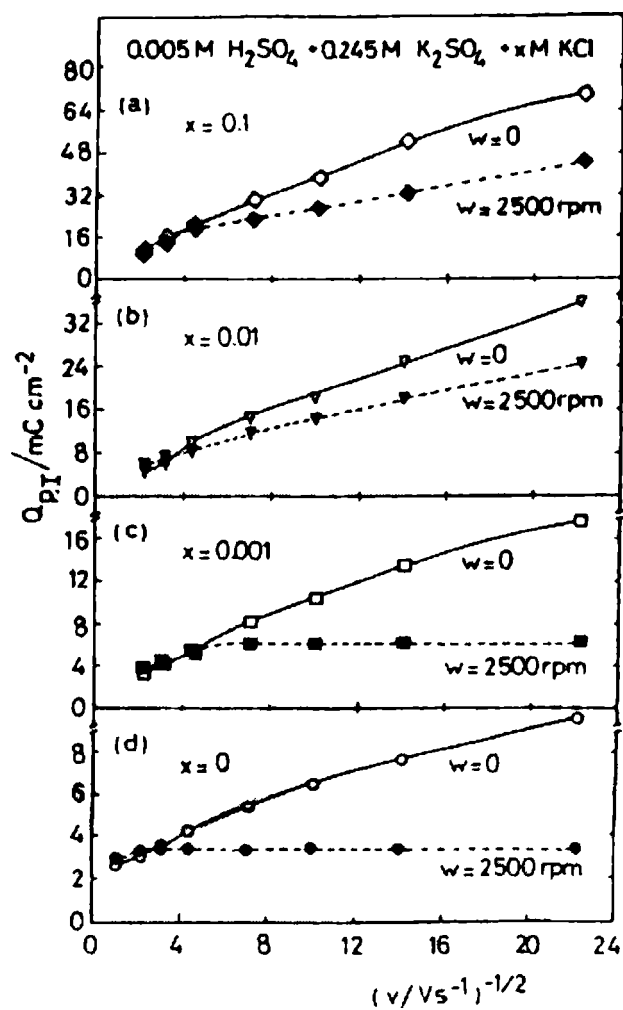


Fig. IV.9. Gráficos de la carga hasta el máximo del pico I, ($Q_{p,I}$) en función de $v^{-1/2}$ en disoluciones quietas y agitadas, a diferentes concentraciones de KCl.

Además, para valores fijos de v y ω , aumenta con la concentración de KCl. Por otra parte, $Q_{p,I}$ cambia con w siendo su valor mayor para disoluciones quietas. De los cálculos, a concentración constante de KCl, surge que cuando v aumenta, $Q_{p,I}$ disminuye, alcanzando un valor próximo a 2 mC/cm^2 para $v \rightarrow \infty$.

Para determinar la influencia específica de la concentración de iones cloruro en la cinética de la reacción, los valores de $j_{p,I}$, a v y w constantes, se corrigen por el valor de la disolución de referencia libre de iones cloruro. Los

valores corregidos, $j'_{p,I}$, siguen una ley lineal de $\log j'_{p,I}$ vs $\log c_{KCl}$ (Fig.IV.10) con un pendiente igual a 0.5.

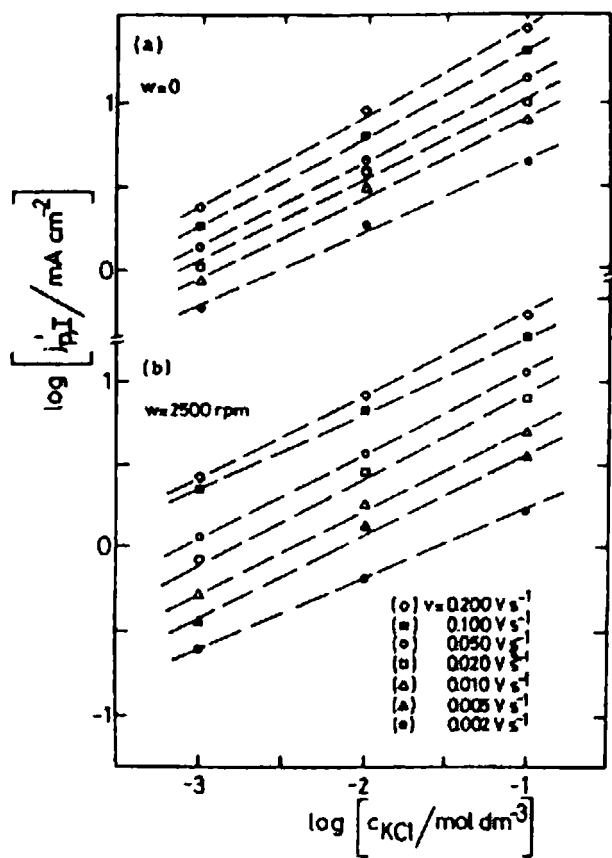


Fig. IV.10. Gráfico $\log j'_{p,I}$ vs. $\log c_{KCl}$ a partir de voltamperogramas a diferentes v .
a) Disoluciones quietas; b) Disoluciones agitadas

Resulta interesante recordar aquí que los resultados previos con electrodos de níquel en disoluciones de ácido sulfúrico y sulfato de potasio libres de iones cloruro, mostraron que el proceso de prepasivación asociado con el pico I presenta una cinética de primer orden con respecto a la concentración de iones hidrógeno para $0.4 \leq \text{pH} \leq 5.7$. En presencia de iones cloruro e independiente de los valores de v y ω , la cinética de la disolución presenta un orden de reacción aparente con respecto a iones cloruro igual a 0,5.

Las características voltamperométricas del pico II dependen de las condiciones experimentales, particularmente si se trata de bajas v y de altas concentraciones de iones cloruro. A w elevadas, el potencial de pico II ($E_{p,II}$) aumenta linealmente con $v^{1/2}$ aunque la pendiente del gráfico $E_{p,II}$ vs. $v^{1/2}$ es

independiente de la concentración de cloruros (Fig. IV.11). Similarmente, $i_{p,II}$ aumenta linealmente con $v^{1/2}$ y, en este caso, la pendiente del gráfico $i_{p,II}$ vs. $v^{1/2}$ aumenta con el aumento de concentración de cloruros. El incremento lineal de $E_{p,II}$ y $j_{p,II}$ con $v^{1/2}$ (Fig.IV.11) es consistente con la formación electroquímica de la película pasiva bajo control por resistencia óhmica(Calandra et al., 1974).

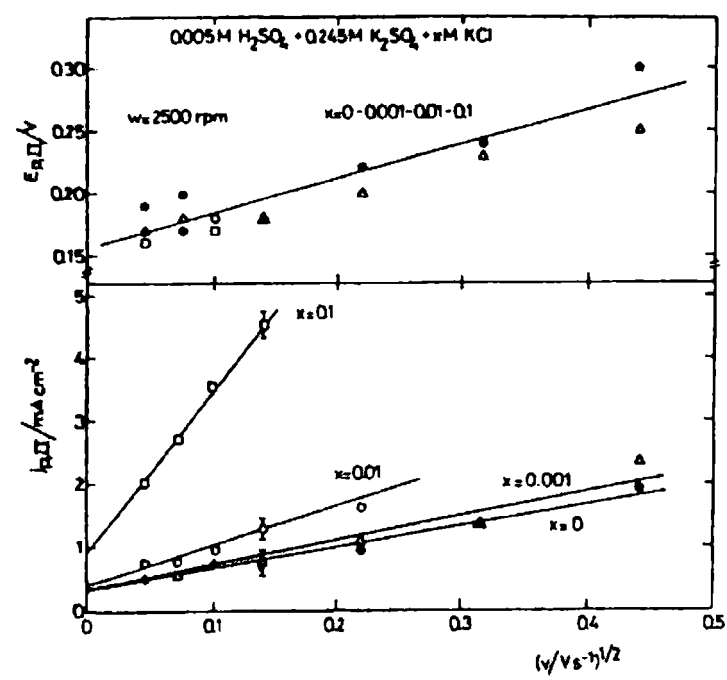


Fig. IV. 11. Representación de $E_{p,II}$ vs. $v^{1/2}$ (arriba) y $j_{p,II}$ vs. $v^{1/2}$ (abajo) con datos voltamperométricos a diferentes concentraciones de KCl y a 2500 rpm.

Dado que la influencia de ω sobre la altura del pico II es opuesta a la registrada para el pico I (Fig. IV.7), el producto resultante del segundo estado de pasivación probablemente corresponda a especies de hidróxido de níquel que se generan en forma diferente. Por otra parte, la relación lineal $j_{p,II}$ vs. ω , cuya pendiente y ordenada al origen aumenta con la concentración de KCl , sugieren una disolución química de la película inicialmente formada de $Ni(OH)_2$ hidratado.

La incorporación de iones cloruro en la película pasiva ha sido demostrada empleando microscopía de electrones Auger y espectroscopía de masa combinadas con estudios de la profundidad de la película empleando barrido iónico (MacDougal y col., 1983). Además, la pendiente de la representación

$\log j_{p,II}$ vs. $\log c_{KCl}$, a $v=const.$ y en condiciones de agitación, es aproximadamente 0,5 (Fig. IV.12).

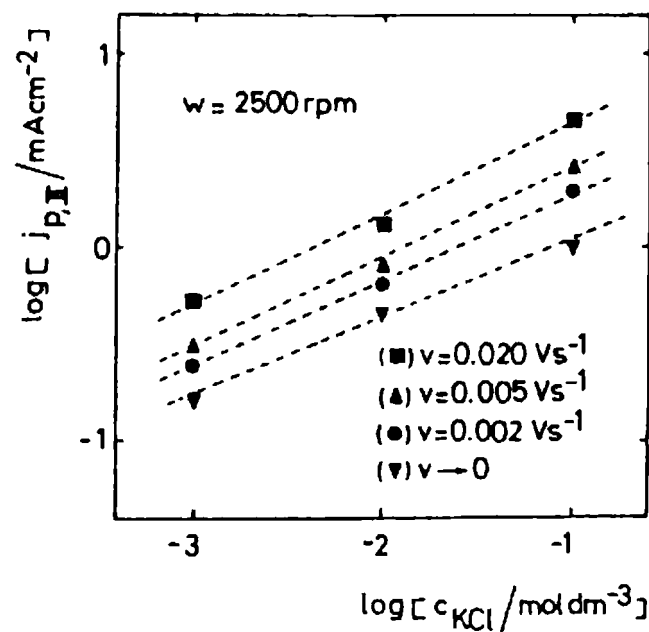


Fig. IV.12. Dependencia de $\log j_{p,II}$ vs. $\log c_{KCl}$ con datos de voltamperométricos a distintas v , para disoluciones agitadas a 2500 rpm.

La carga catódica voltamétrica correspondiente al pico III es cercana a 0,5 mC/cm², considerablemente menor que la carga anódica y resulta prácticamente independiente de v y de la concentración de KCl (Figs. IV.7). La pendiente correspondiente a $(\partial \log E_{p,III} / \partial \log c_{KCl})_{v,w}$ es $\cong 0$, independientemente de las condiciones hidrodinámicas. Esto sugiere la existencia de un proceso de electroreducción en la película superficial, que no es afectado por la presencia de KCl . En consecuencia, la transición del estado activo al pasivo del níquel en disoluciones de ácido sulfúrico en presencia de iones cloruro es un proceso complejo.

IV.3. Discusión

IV.3.1. Reacciones posibles

La Figura IV.13 muestra un posible esquema de los caminos de reacción probables, donde los subíndices *i* y *ad* están referidos a especies en disolución adyacentes al plano del electrodo, y a especies adsorbidas, respectivamente.

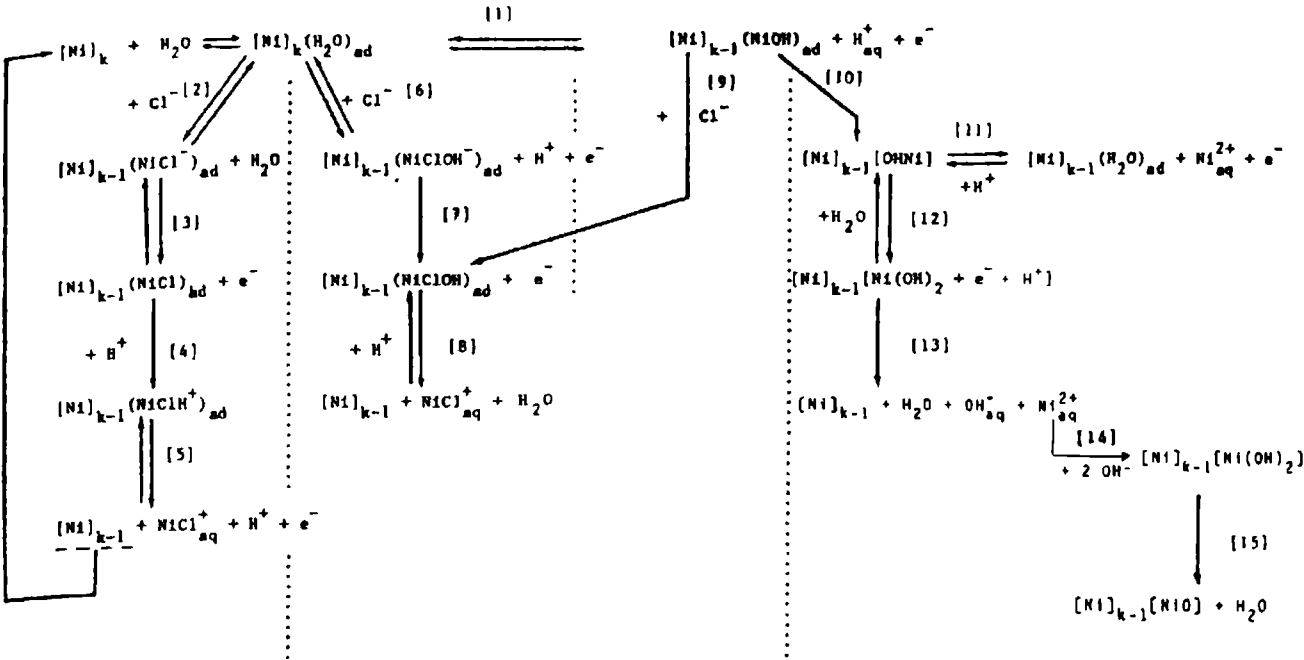


Fig. IV.13 Posibles caminos de la reacción anódica. Los subíndices *ad.* y *aq.* se refieren a especies adsorbidas y adyacentes al plano del electrodo respectivamente.

Los corchetes identifican distintas fases. A potenciales más positivos que el potencial catódico inicial, $E_{s,c}$, la reacción anódica involucra una interacción directa entre la superficie de níquel electroreducida y las moléculas de agua generando, como productos de reacción iniciales, especies OH adsorbidas, $Ni(OH)_2$ y protones(reacción [1]). La cantidad de $Ni(OH)_{ad}$ ha sido asociada con la formación de una monocapa de OH que se forma aún en electrolitos ácidos (Real et. al., 1980). La existencia de especies adsorbidas, $Ni(OH)_{ad}$ ha sido confirmada posteriormente (van der Wekken, 1986). Las especies de $Ni(OH)_{ad}$ pueden participar de un proceso de intercambio superficial lento, representado con la reacción [10]. Esta ha sido postulada como etapa

limitante en la electrodisolución de hierro en disoluciones neutras y moderadamente alcalinas (Vela et.al. 1986). La formación de la especie $(\text{NiOH})_{\text{ad}}$, resulta importante para la formación de la película de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y de especies solubles de $\text{Ni}(\text{II})$, según indican las reacciones [11] y [12]. Dichas reacciones competitivas estarían relacionadas con el pico I y sus contribuciones relativas dependen del pH.

El comportamiento voltamperométrico del electrodo en la zona de potencial del pico I, se puede discutir considerando el cambio de pH en la interfaz de reacción. Consecuentemente, a $v \rightarrow \infty$, se requiere una mínima carga para formar la película interna de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Fig. IV.3). En este caso, el tiempo involucrado en el barrido potenciodinámico debe resultar menor que el tiempo de relajación asociado con la película límite hidrodinámica y, en consecuencia, la carga voltamperométrica a $v \rightarrow \infty$ resulta independiente de las condiciones de agitación (Fig. IV.3). Cuando la disolución electrolítica está quieta, la acumulación de iones hidrógeno provenientes de la reacción [1] favorece la reacción [11] la cual, y en buen acuerdo con el análisis de la Fig. IV.3, la cantidad de $\text{Ni}(\text{II})$ disuelto satisface una ley de primer orden respecto a la concentración de iones hidrógeno en la disolución (Fig. IV.4).

El protón producido dentro de la película de hidróxido de níquel genera iones $\text{Ni}(\text{II})$ y su posterior precipitación como $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (reacciones [13] y [14] correspondientes a la zona de pico II).

La competencia entre las reacciones [10], [11] y [12] depende de la cantidad de agua en la interfaz de reacción y de la concentración superficial de especies $[\text{Ni}(\text{OH})]$ y $[(\text{OH})\text{Ni}]$.

En la zona de potenciales correspondiente a pico II, y cuando se completa la formación de la película interna de $[(\text{OH})\text{Ni}]$, la velocidad de formación de la película de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ estará principalmente determinada por la concentración local de agua. Sin embargo, esta situación puede resultar aún más compleja debido a la disolución química de las películas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y $[(\text{OH})\text{Ni}]$ a través de los protones provenientes de la solución ácida. Dado que este

proceso es favorecido por la agitación, el aumento de w tiene como resultado el efecto opuesto a lo que ocurriría con el pico I.

Consecuentemente, la multiplicidad de picos observada para $\text{pH} > 3$ y en el rango de potenciales de los picos I, II y III pueden en principio, estar asociadas con distintas estructuras, tanto de la película interna como externa, de Ni(OH)_2 .

La disolución química de la película hidratada de Ni(OH)_2 impide observar la carga total durante la electroreducción voltamperométrica en el entorno de los potenciales del pico III, a excepción de la correspondiente a la parte más interna estimada para $v \rightarrow \infty$.

En la región de potenciales correspondiente al pico I, tiene lugar la disolución activa del metal. La suma de las reacciones [13] y [14] conduce a la estabilización de la película de Ni(OH)_2 . Finalmente, cuando el potencial aumenta, el contenido de iones hidrógeno y agua en la interfaz de reacción disminuye (reacción [15]) y el Ni(OH)_2 gradualmente se convierte en NiO .

La aparición del pico II esta acompañada de una contribución óhmica significativa (Fig. IV.5) debida a la acumulación de especies NiO en la película hidratada de Ni(OH)_2 . El proceso de reacomodación (reacción [10]) indica cualitativamente que la pequeña carga requerida durante el proceso de electroreducción se debe a la película más interna de Ni(OH)_2 . Esta interpretación de la transición del estado activo al pasivo del níquel, permite explicar los resultados obtenidos, particularmente en lo referente a la marcada influencia del contenido de agua en la definición de la multiplicidad de picos voltamperométricos. Cabe destacar que medidas empleando espectroscopía de reflectancia en el UV visible (Hahn et. al. 1986) mostraron la formación de especies Ni(OH)_2 y cambios irreversibles sobre la superficie del electrodo durante su pasivación.

IV.3.2. Posible camino de reacción

La reacción anódica implica una fuerte interacción entre el agua y el sustrato de Ni dando origen a la formación de especies adsorbidas $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{\text{ad}}$ que se encuentran en equilibrio con especies $(\text{NiOH})_{\text{ad}}$. Por razones que se discuten más adelante, el efecto de adsorción competitiva de iones cloruro aparece favorecido con las especies $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{\text{ad}}$, de tal manera que dependen de la relación de las reacciones paralelas [1] y [2] (Fig. IV.13). Con el aumento de la concentración de cloruro las velocidades pueden cambiarse de manera tal que $v_2 > v_1$. Para explicar los resultados experimentales se supone que a bajas v ($v \rightarrow 0$) se pueden considerar equivalentes las curvas voltamperométricas y las curvas corriente/potencial estacionarias y que la adsorción de intermediarios cumplen con la isoterma de Temkin. En general, la velocidad v_i de cualquier etapa electroquímica se puede expresar como :

$$v_i = k_i \theta_i \exp(\alpha_i FE/RT) \exp(-\beta_i f(\theta))$$

y si se considera como etapa lenta la etapa 4:

$$j_4 = Fk'_4 \theta_3 a_{\text{H}^+} \exp((1-\beta_4) f(\theta)) \quad (\text{IV.1})$$

donde k_i y k'_i corresponden a las constantes de velocidad de las etapas químicas y electroquímicas respectivamente, β_i y α_i representan los coeficientes de transferencia químicos y electroquímicos de las reacciones en el sentido positivo, respectivamente, y $f(\theta)$ es la función que correlaciona la entalpía de adsorción con el grado de recubrimiento superficial θ_i del intermediario de reacción formado en la etapa [1] o en [2] y [3] (Fig. IV 13). En condiciones de cuasi equilibrio, para las reacciones [2] y [3], considerando $\beta_i = 0,5$ y $\alpha_i = 0,5$, la velocidad de la etapa [4] dada como densidad de corriente (j_4), determinante de la velocidad, resulta:

$$j_4 = K[(1-\theta_2)]^{(1-\beta_4)} a_{\text{Cl}^-}^{(1-\beta_4)} a_{\text{H}^+} \exp (FE/RT) \quad (\text{IV.2})$$

donde K es una constante de proporcionalidad expresada como densidad de corriente, y donde θ_2 corresponde al grado de cubrimiento de las especies adsorbidas $(\text{NiCl}^-)_{\text{ad}}$. Consecuentemente, de la ecuación IV.2 se derivan los siguientes parámetros cinéticos:

$$n_{\text{H}^+} \cong 1, \quad n_{\text{Cl}^-} \cong 0,5, \quad b = 2,303RT/F$$

donde n_j es el orden de reacción electroquímico referido a la especie j y b la pendiente de Tafel anódica a cubrimiento superficial intermedio. Los órdenes de reacción $n_{\text{H}^+} \cong 1$ y $n_{\text{Cl}^-} \cong 0,5$ concuerdan con los órdenes de reacción que se derivan del estudio anterior para $j_{\text{P,I}}$ en ausencia de iones cloruro y para $j'_{\text{P,I}}$ en su presencia (Fig. IV.10), respectivamente. En forma análoga, el valor de $b \cong 0,06\text{V/década}$ resulta cercano al obtenido de $(\partial E_{\text{p,I}}/\partial \log v)_{\text{KCl}} \cong 0.05 \text{ V/decada}$ (Fig. IV.8).

Si se considera que el sistema está lejos del estado estacionario ($v \rightarrow \infty$) se requerirá una carga mínima $Q_{\text{P,I}}$ para formar la película de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Por lo tanto, la densidad de carga límite estaría relacionado, principalmente, con la parte interna de la película superficial, la cual resulta independiente de la concentración de iones cloruro y del pH.

Los resultados del comportamiento electroquímico de pico II (Fig. VII.5, Fig.IV.11 y IV.12) sugieren, en principio, que el espesor la película resultante de la competencia entre los procesos alternativos del esquema de reacción mostrado en la figura IV.13 disminuye con el aumento de la concentración protones y de KCl. El esquema de reacción de la figura IV.13 permite además explicar el comportamiento del pico II que aparece a potenciales más positivos que el pico I. En presencia de iones cloruro, se puede esperar que la interacción ión Cl^- - $\text{Ni}(\text{OH})_{\text{ad}}$ resulte cinéticamente significativa y por tanto, la formación de la película de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (reacciones [10] y [12]) compita con la reacción de electrodisolución a través de caminos alternativos. En este caso, la agitación favorece la reacción de electrodisolución pues

aumenta la velocidad del proceso de transporte de los iones cloruro e hidrógeno hacia la superficie del electrodo y, a la vez, disminuye el espesor de la película de Ni(OH)_2 .

Los datos voltamperométricos asociados con el pico III resultan prácticamente independientes de ω y de la concentración de iones cloruro. La pequeña carga asociada con la reacción catódica, en la región de potencial del pico III, se puede asignar a la película interna de Ni(OH)_2 y, por lo tanto, sus parámetros serán independientes de la presencia de iones cloruro (Fig. IV.14 etapa[10]).

Conclusiones

Los datos voltamperométricos obtenidos para electrodos de níquel inmersos en disoluciones de ácido sulfúrico y sulfato de potasio, indican que la transición del estado activo al pasivo involucra la electrodisolución del metal base, la formación de una película anódica y su disolución química parcial. La presencia de iones cloruro en la disolución interfiere con el proceso anódico en los primeros estadios de formación de la película prepasivante a través de un proceso de adsorción competitiva entre los iones cloruro y las especies que contienen oxígeno. Las condiciones hidrodinámicas del sistema influyen el proceso de adsorción competitiva debido a que favorecen la reacción de electrodisolución, a través del incremento de la velocidad de transporte de los iones cloruro e hidrógeno hacia la superficie del electrodo y de la disminución simultánea del espesor de la película de Ni(OH)_2 . El proceso de electroreducción de la película anódica producida voltamperométricamente en soluciones ácidas, resulta ser independiente tanto de la concentración de iones cloruro como de las condiciones hidrodinámicas.

CAPITULO V

EVALUACIÓN DE CALIDAD DE LA RESPUESTA EN FRECUENCIAS MEDIANTE LAS TRANSFORMADAS DE KRAMERS-KRONIG.

VI.1. Empleo de las transformadas de Kramers-Kronig en procesos de disolución de metales.

Resulta de interés considerar las transformadas de Kramers-Kronig a fin de conocer la confiabilidad de los datos de impedancia para ser usados en el estudio de la cinética de los sistemas electroquímicos. Dado que las interfaces electroquímicas se comportan como no lineales y activas, se debe establecer si se cumplen las condiciones de linealidad y estabilidad.

La electrodisolución de un metal muy activo es fuertemente no lineal. Tal es el caso de la electrodisolución de aleaciones de aluminio en electrolitos concentrados de KOH y a altas temperaturas, por ejemplo la aleación de aluminio Al-0.2%Ga-0.1%In (Aleación 21) en KOH 4M. Por ello, frente a una pequeña perturbación de potencial dará una respuesta de corriente no-lineal. En consecuencia la impedancia medida dependerá fuertemente de la amplitud de la perturbación sinusoidal aplicada. La figuras V.1a-c. muestran la fuerte dependencia del espectro de impedancia con la amplitud de la perturbación particularmente a bajas frecuencias, esto es a largos tiempos de polarización. La impedancia presenta una fuerte transición del primer al segundo cuadrante para frecuencias decrecientes entre 0,039 y 0,030 Hz y resulta diferente según si el barrido de frecuencias es creciente (Fig.V.2a.) o decreciente (Fig.V.2b.).

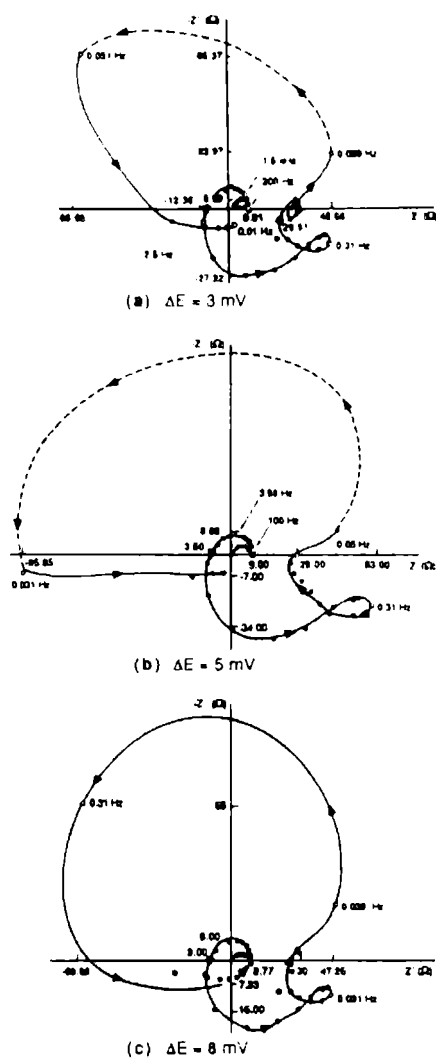


Fig. V.1. Diagramas de Nyquist para la aleación Al-0.2%Ga-0.1%In a 25 °C en disolución 4M KOH y $E = -1,380\text{V}$ (vs. ENH) en función de la amplitud de perturbación sinusoidal de potencial.

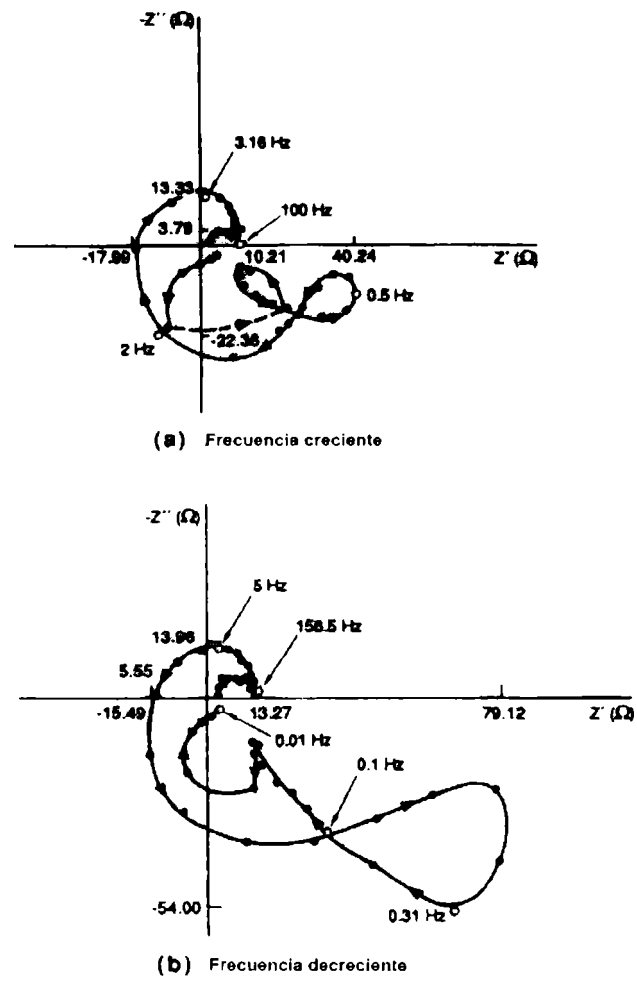


Fig. V.2. Diagramas de Nyquist para la aleación Al-0.2%Ga-0.1%In a 25 °C en disolución 4M KOH y $E = -1,380\text{V}$ (vs. ENH) obtenida para frecuencias crecientes y decrecientes. (amplitud de perturbación sinusoidal 8mV RMS) .

Las características de los espectros son “muy extrañas”, aunque razonablemente reproducibles aún para diferentes muestras de la misma aleación. Aún así, los datos no podían considerarse válidos, como se demuestra aplicando las transformadas de Kramers – Kronig . Se observó que los valores teóricos calculados de las partes real e imaginaria para amplitudes de perturbación sinusoidales de $\Delta E=5$ mV(Fig.V.3) difieren

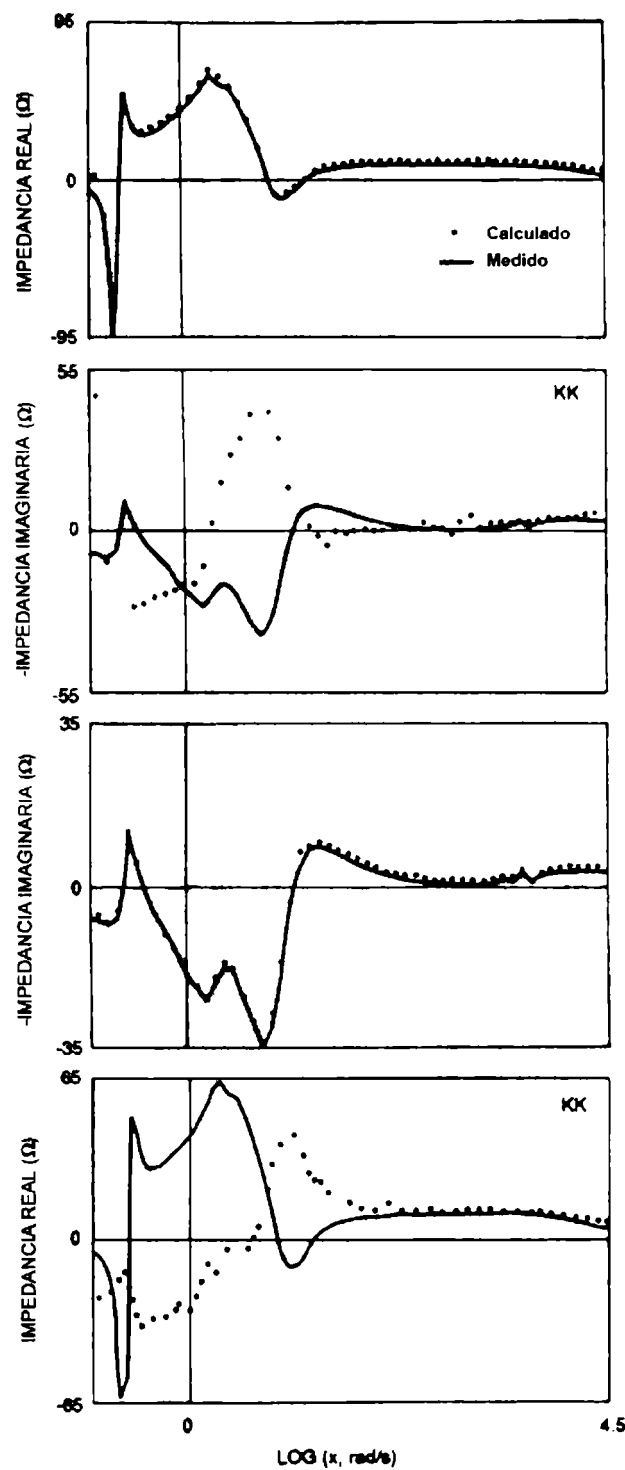


Fig.V.3. Datos experimentales y transformadas de Kramers-Kronig calculadas para la aleación Al-0.2%Ga-0.1%In a $E=-1,380V$ (vs. ENH). Amplitud de perturbación sinusoidal 5 mV RMS)

de los valores experimentales. Los mismos resultados fueron encontrados para amplitudes de perturbación de 3 y 8 mV.

Por otra parte, se estudió la validez de los datos obtenidos por impedancia y de la electrodisolución de otro metal muy activo como el cobalto en disoluciones conteniendo iones carbonato–bicarbonato. La figura V.4 muestra que cuando se aplican las transformadas de Kramer-Kronig se

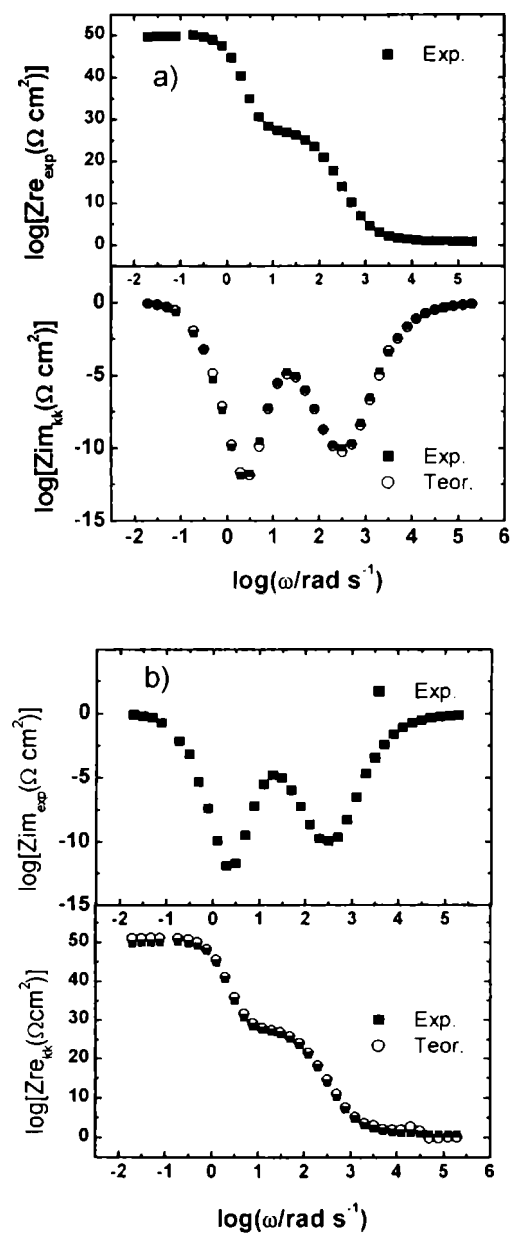


Fig.V.4. Transformadas de Kramers-Kronig para Co en disolución 2.25M KHCO₃ + 0.15M K₂CO₃ a) Valores teóricos de Zim a partir de valores experimentales de Zre. b) Valores teóricos de Zre a partir de valores experimentales de Zim.

obtiene un buen acuerdo entre los datos experimentales y teóricos. Esta buena concordancia se obtuvo para los distintos potenciales estudiados.

V.2. Linealidad

La sensibilidad de dichas transformadas a la ausencia de linealidad y estabilidad, se estudia cuando se violan a propósito ambas propiedades. Para ello se elije trabajar con un sistema electroquímico conocido y reproducible como lo es el hierro en solución 1M H_2SO_4 al potencial de circuito abierto, obteniéndose datos de impedancias muy reproducibles. La Fig. V.5. muestra los diferentes diagramas de impedancia obtenidos variando la amplitud del potencial sinusoidal aplicado.

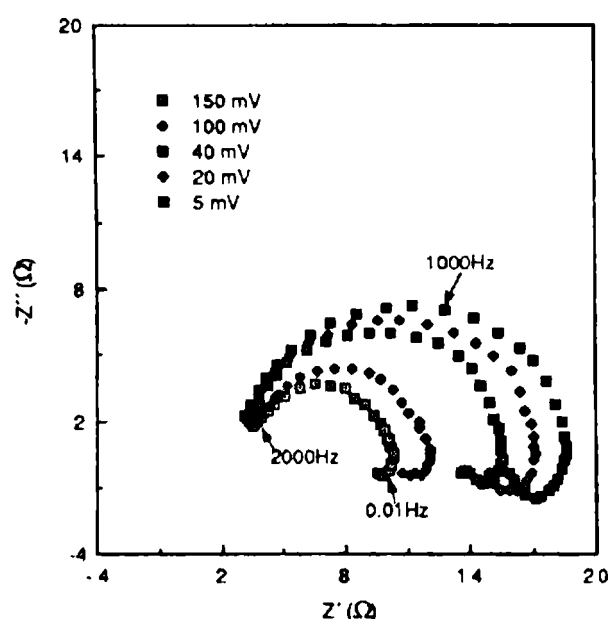


Fig.V.5. Evaluación de la condición de linealidad variando la amplitud de la perturbación. Sistema Fe/1M H_2SO_4 a 25°C, $E = -0,450\text{V}$ (vs. ECS).

En un sistema lineal la impedancia medida resulta independiente de la amplitud de la perturbación de potencial. La Fig. V.5. muestra que la condición de linealidad se viola tanto para la parte real como para la parte imaginaria (se reducen en un factor mayor que 2 cuando la amplitud de perturbación aumenta desde 5 hasta 150mV). Sin embargo, la Fig. V.6 muestra que los datos de las transformadas de K-K resultan insensibles a la condición de no-linealidad del sistema. Es posible que la exitosa transformación K-K de los datos de Fig.V.6 sea un artefacto de la propia

forma de medida. El analizador de respuesta de frecuencia no considera otras frecuencias que no sean las fijadas, y en consecuencia, esa respuesta

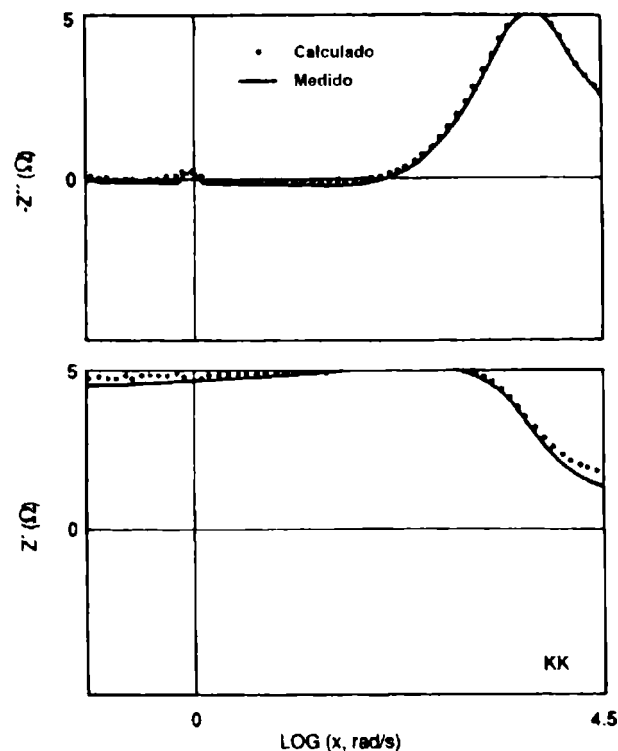


Fig.V.6. Datos experimentales y transformadas de Kramers-Kronig calculadas para Fe/ 1M H₂SO₄ a 25°C, E=- 0,450V (vs. ECS). Amplitud $\Delta E=100$ mV RMS.

no tendrá en cuenta las componentes no lineales de la corriente sinusoidal como, por ejemplo, los armónicos. Se puede decir que el analizador de respuesta de frecuencias “linealiza” la respuesta de la interfaz en estudio. Por lo tanto, para resolver este problema hay que medir la impedancia en función de la amplitud de la señal de perturbación.

V.3. Estabilidad

El sistema Fe-H₂SO₄ se ha empleado para conocer la sensibilidad de las transformadas de K-K violando la condición de estabilidad mediante la superposición de un barrido de potencial lineal. La impedancia de la interfaz medida en estas condiciones (Fig.V.7) involucra una distorsión de la respuesta de impedancia en la región de bajas frecuencias, debido al potencial lineal superpuesto. La comparación de los resultados obtenidos

en las Figuras V.5 y V.6 confirma esta aseveración. La distorsión debida al potencial superpuesto aplicado provoca una marcada disminución de la componente real de la impedancia. El tiempo requerido para obtener el espectro de impedancia fue de dos horas y en dicho tiempo el cambio del potencial de la interfaz fue de 1V aproximadamente. La Fig. V.8 muestra la imposibilidad de transformar estos datos por K-K y, tal como se esperaba, las mayores diferencias se observan a bajas frecuencias (Figs. V.8.c. y d.). Este comportamiento resulta más notable a frecuencias menores que 100Hz. Para esta frecuencia, el periodo de la perturbación es 0,01s y en este tiempo el voltaje cambia en 0,0133mV. Estos cálculos destacan la alta sensibilidad de las transformadas K-K a la violación de la condición de

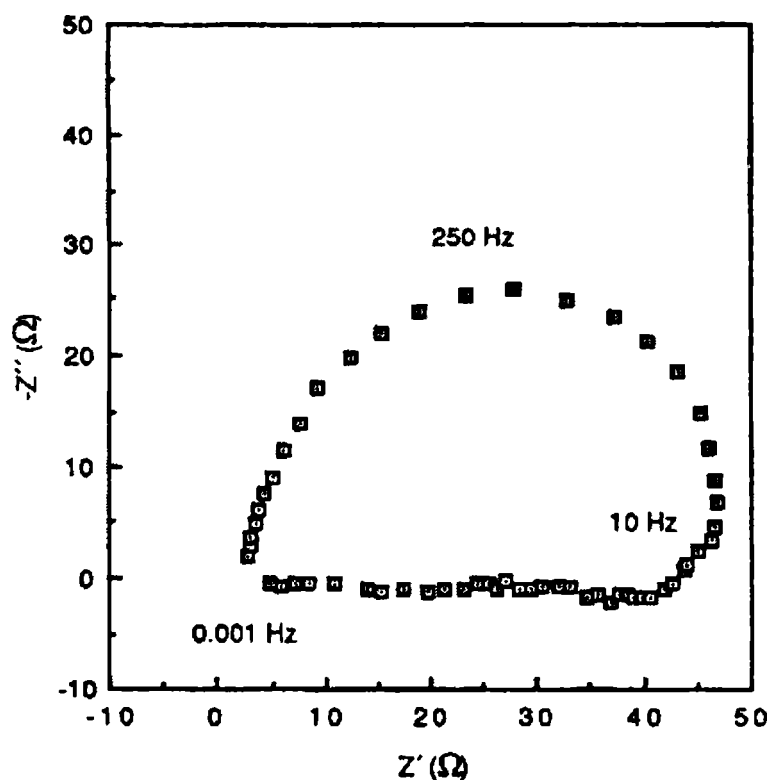


Fig. V.7. Evaluación experimental de la condición de estabilidad. Barrido lineal de potencial a 0,133mV/s superpuesta sobre la señal sinusoidal de amplitud 5 mV RMS. Sistema Fe/ 1M H₂SO₄ a 25°C, E=- 0,505V (vs. ECS).

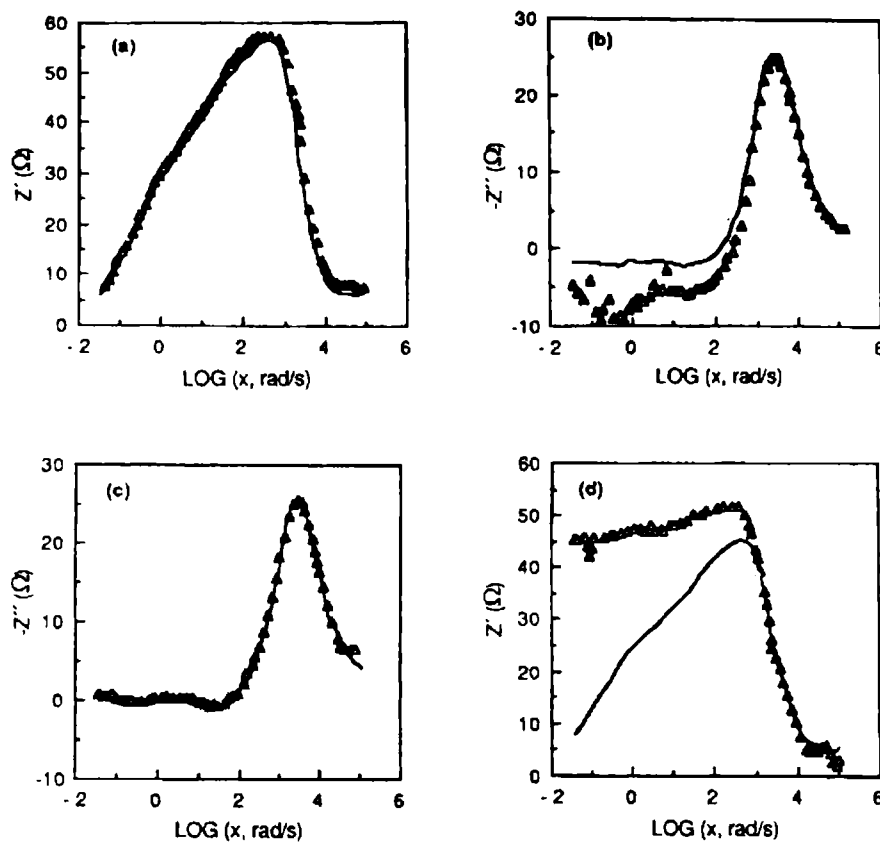


Fig. V.8. Evaluación de la condición de estabilidad. Datos experimentales (—) y calculados ($\Delta\Delta\Delta$) con transformadas Kramers-Kronig para el sistema Fe/1M H_2SO_4 a 25°C , $E = -0,505\text{V}$ (vs.ECS) empleando barrido lineal de potencial a $0,133\text{mV/s}$ superpuesto a la señal sinusoidal de amplitud $\Delta E = 5\text{ mV RMS}$. a) Z' experimental; b) Z'' calculada por transformadas de Kramers-Kronig; c) Z'' experimental; d) Z' calculada por transformadas de Kramers-Kronig

estabilidad. Puede argumentarse que la transformación descrita en este caso es severa debido a que la resistencia de polarización cambia en más de un orden de magnitud durante el tiempo de medida. Sin embargo, otros experimentos realizados a distintas velocidades de barrido de potencial, evidenciaron que la sensibilidad es apreciable para cambios de potencial de medida de sólo en décimas de milivoltio durante todo el tiempo de medida.

Conclusiones

Los resultados obtenidos señalan que si un sistema electroquímico cumple con las condiciones de linealidad, causalidad y estabilidad, los datos de impedancia cumplirán adecuadamente con las transformaciones K-K .

La impedancia del sistema Fe en disolución 1M H_2SO_4 se transforman correctamente, tanto en el eje de la componente real como en el de la imaginaria, aún cuando su respuesta es no lineal y la resistencia de polarización es función de la amplitud de la perturbación sinusoidal aplicada a la interfaz. El éxito de la transformación K-K se atribuye al hecho de que la resistencia de polarización cambia igual magnitud tanto en las componentes real e imaginaria de la impedancia interfacial y al hecho que el analizador de respuesta de frecuencia no considera los armónicos provenientes de la no-linealidad.

Sin embargo las transformadas K-K, son muy sensibles a la condición de estabilidad como lo indicaron los resultados de electrodos de Fe en 1M H_2SO_4 .

Si bien la condición de linealidad se puede asegurar mediante el empleo de amplitudes de perturbación suficientemente pequeñas, el cumplimiento de las condiciones de estabilidad y causalidad resulta mucho más difícil de establecer a través de una simple inspección de los datos experimentales.

Las transformadas de K-K representan una herramienta muy potente para detectar la violación de las condiciones críticas en el empleo de la espectroscopía de impedancia electroquímica.

CAPÍTULO VI

EL PROCESO DE DISOLUCIÓN DE ALUMINIO EN DISOLUCIONES ALCALINAS

VI.1. Curvas de polarización en estado estacionario

Las curvas de polarización E/I , E/I_a y E/I_c estacionarias, donde I es la corriente total, I_a e I_c la corriente parcial anódica y catódica respectivamente, de aluminio en disolución alcalina 4M de KOH a 25 °C, se muestran en la Fig.VI.1.

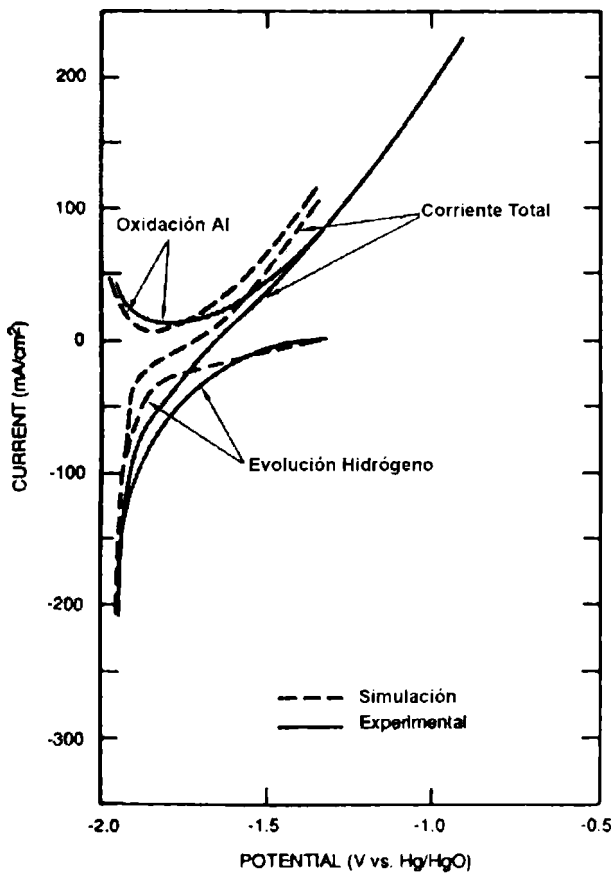


Fig.VI.1. Curvas de polarización estacionarias para aluminio en disolución 4M KOH, a 25°C. Se muestran las corrientes parciales anódicas y catódicas.

La curva E/I_c se obtuvo de la corriente de oxidación del hidrógeno electrogenerado en un electrodo colector que consistía de una esponja de níquel electroplatinada. La corriente parcial anódica se calculó por diferencia $I_a = I - I_c$ (Real et al. 1988) La curva anódica entre -1,95V y -1,65V (vs.

Hg/HgO, 4M KOH) muestra que el aluminio se comporta como un metal pasivo, aunque a potenciales más positivos, el metal se disuelve en el modo transpasivo. Además, la reacción de hidrógeno es el proceso de transferencia de carga dominante en la región de pasividad del metal y la reacción de disolución del metal predomina a potenciales mayores que -1.65V. En la región de transpasividad, la curva E/I a potenciales más positivos que -1,3V presenta un comportamiento aproximadamente lineal. Este hecho, puede atribuirse a la presencia de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo que han sido detectados (Brown et al., 1987).

VI.2. Resultados de espectroscopía de impedancia

Las Figs. VI.2-4 muestran los diagramas de impedancia obtenidos con

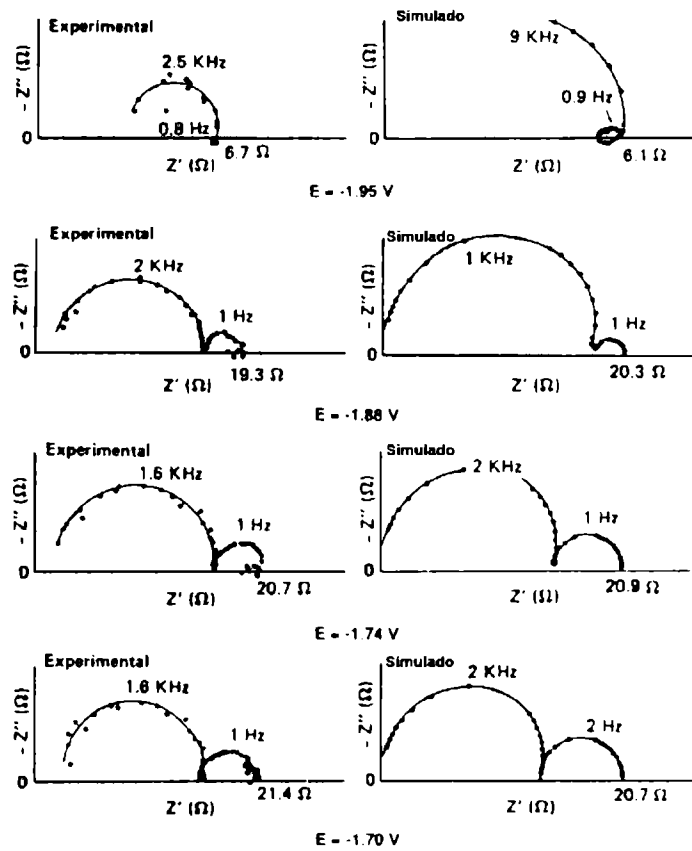


Fig. VI.2 Espectros de impedancia experimental y simulados registrados con aluminio en disolución 4M KOH, a 25°C, en función del potencial aplicado entre -1,95V y -1,70V vs. Hg/HgO.

electrodos de Al con polarización potencioestática entre -1,96 y -1.35V (vs. Hg/HgO 4M KOH) a 25 °C, variando el potencial de operación entre 30 y

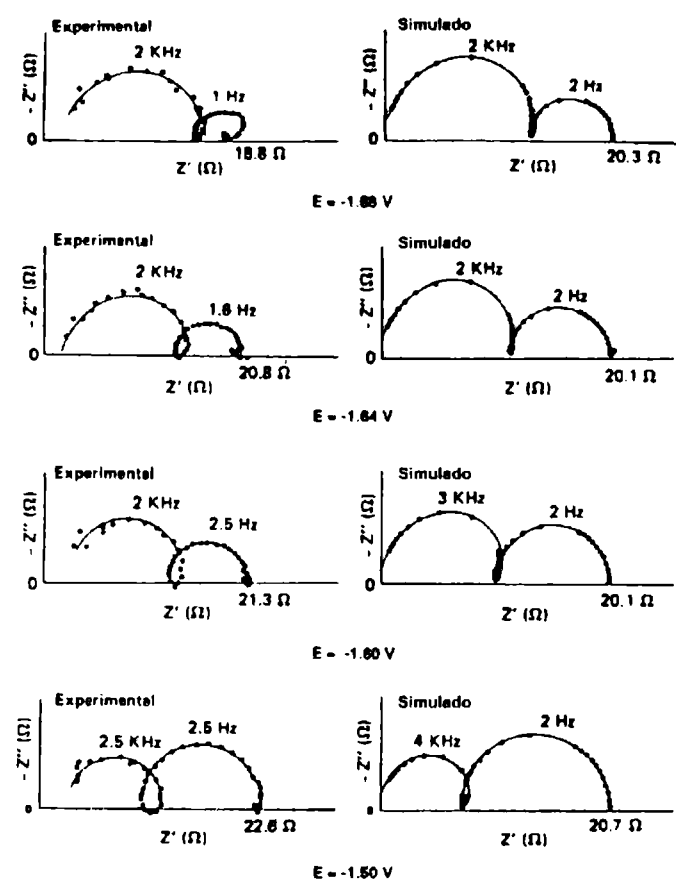


Fig. VI.3. Espectros de impedancia experimental y simulados registrados con aluminio en disolución 4M KOH, a 25°C, en función del potencial aplicado entre -1,68V y -1,50V vs. Hg/HgO.

80 mV. En general, los diagramas de Nyquist muestran al menos dos contribuciones capacitivas. La contribución a bajas frecuencias se hace más dominante cuando el potencial aumenta positivamente. Los diagramas de impedancia muestran también una contribución inductiva a frecuencias intermedias, la cual ha sido observada también en disoluciones 1mol/dm³ de KOH (Brown et al., 1987). Esta contribución puede estar relacionada con los procesos anódicos que ocurren en la interfaz dado que es más notable cuando se alcanza el potencial de la transpasividad (Fig. VI.1). En este caso las corrientes parciales anódica y catódica contribuyen significativamente a la transferencia de carga. Consecuentemente, para

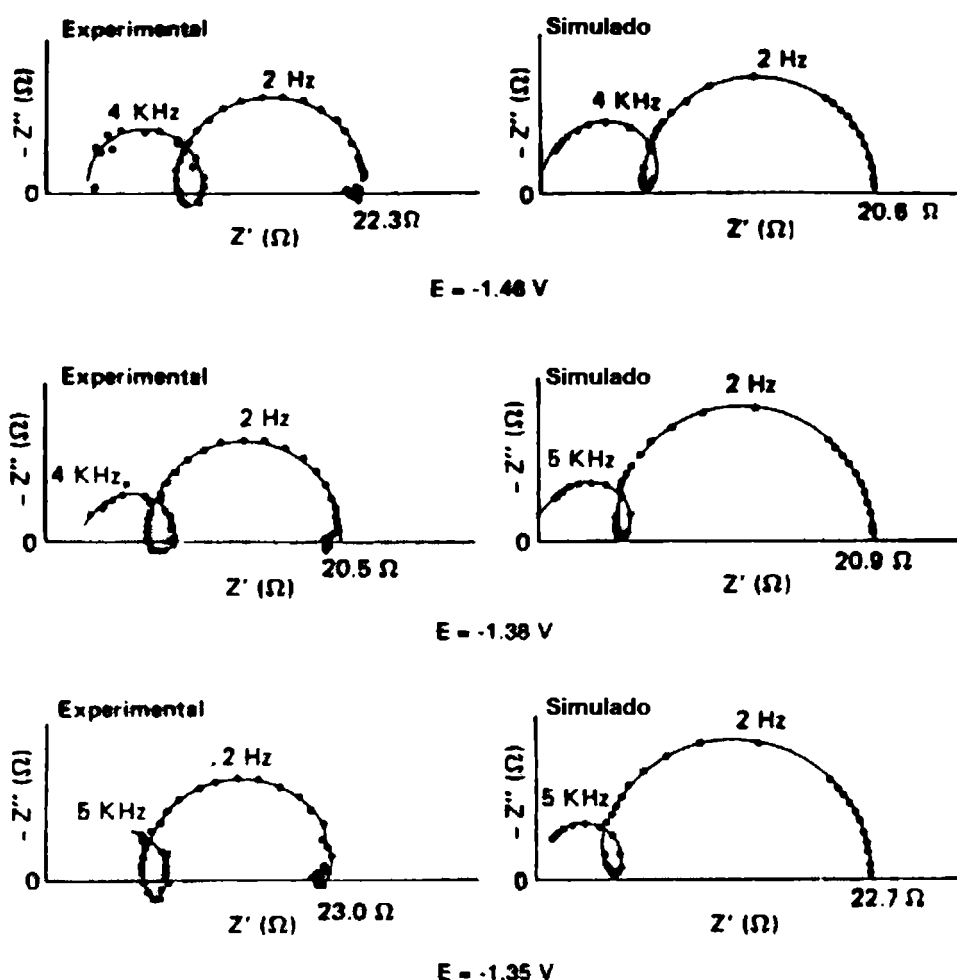
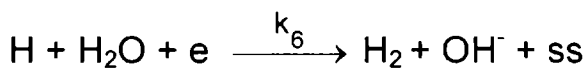
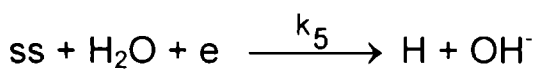
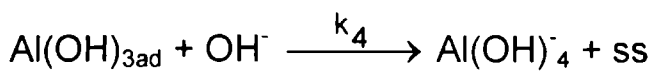
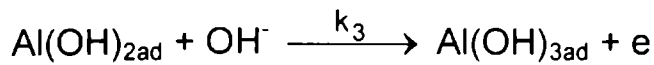
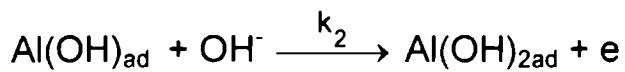
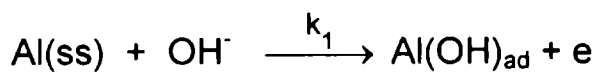


Fig. VI.4. Espectros de impedancia experimental y calculados registrados con aluminio en disolución 4M KOH, a 25°C, en función del potencial aplicado entre -1,46V y -1,35V vs. Hg/HgO.

interpretar los espectros de impedancia experimentales, en primera aproximación, no es posible separar las reacciones parciales anódicas y catódicas.

VII.3. Discusión y análisis mecanístico

El modelo que se proponga para la electrodisolución de aluminio en medio alcalino puede ser considerado válido si permite explicar no sólo el comportamiento de las curvas E/I estacionarias sino también los espectros de impedancia. Si bien se han analizado varios modelos (Macdonald et. al, 1987) el mecanismo más simple que permite una descripción adecuada de los datos experimentales considera las siguientes reacciones:



donde ss representa la concentración de sitios superficiales libres. El aumento progresivo del número (n) de coordinación OH⁻ produce la dislocación gradual de átomos de Al del plano superficial hasta la formación de especie Al(OH)₃. Estas especies participan posteriormente en una reacción de disolución química dando especies solubles Al(OH)₄⁻ y generando sitios superficiales libres.

El modelo supone que: *i*) la reacción parcial anódica (disolución de aluminio) y la catódica (descarga de hidrógeno) están acopladas mediante la competencia de sitios superficiales libres (ss); *ii*) la adsorción obedece la isoterma de Langmuir; *iii*) las reacciones de transferencia de carga satisfacen la ecuación de Tafel; *iv*) son despreciables las contribuciones de transporte de materia.

Llamando V_k a la velocidad de la reacción k ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), Γ_k a la concentración superficial (mol cm^{-2}) de la especie k , Γ_H a la concentración superficial de hidrógeno atómico adsorbido, y Γ_b a la concentración superficial de sitios de aluminio libre, es posible plantear:

$$\Gamma_T = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_H + \Gamma_b$$

$$I = F(V_1 + V_2 + V_3 - V_5 - V_6)$$

$$d\Gamma_1/dt = V_1 - V_2 = i\omega\Delta\Gamma_1 e^{i\omega t}$$

$$d\Gamma_2/dt = V_2 - V_3 = i\omega\Delta\Gamma_2 e^{i\omega t}$$

$$d\Gamma_3/dt = V_3 - V_4 = i\omega\Delta\Gamma_3 e^{i\omega t}$$

$$d\Gamma_H/dt = V_5 - V_6 = i\omega\Delta\Gamma_H e^{i\omega t}$$

$$d\Gamma_b/dt = V_4 + V_6 - V_1 - V_5 = i\omega\Delta\Gamma_b e^{i\omega t}$$

donde la concentración superficial varía también según:

$$\Gamma = \Delta\Gamma e^{i\omega t}, \text{ con } i = (-1)^{0,5}.$$

Las velocidades de reacción de cada etapa se linealizan por un desarrollo serie de Taylor:

$$V_1 = V_1^0 + V_1^E \Delta E e^{i\omega t} + V_1^{\Gamma_b} \Delta\Gamma_b e^{i\omega t}$$

$$V_2 = V_2^0 + V_2^E \Delta E e^{i\omega t} + V_2^{\Gamma_1} \Delta\Gamma_1 e^{i\omega t}$$

$$V_3 = V_3^0 + V_3^E \Delta E e^{i\omega t} + V_3^{\Gamma_2} \Delta\Gamma_2 e^{i\omega t}$$

$$V_4 = V_4^0 + V_4^{\Gamma_3} \Delta\Gamma_3 e^{i\omega t}$$

$$V_5 = V_5^0 + V_5^E \Delta E e^{i\omega t} + V_5^{\Gamma_b} \Delta\Gamma_b e^{i\omega t}$$

$$V_6 = V_6^0 + V_6^E \Delta E e^{i\omega t} + V_6^{\Gamma_H} \Delta\Gamma_H e^{i\omega t}$$

donde $V_k^E = (\partial V_k / \partial E)$ y $V_k^{\Gamma} = (\partial V_k / \partial \Gamma)$ y V_k^0 representa la velocidad en el estado estacionario (para $\omega \rightarrow 0$) de la etapa k^{th} . Empleando la regla de Cramer se resuelve el conjunto de ecuaciones diferenciales lineales y la expresión de la corriente es:

$$\begin{aligned}\hat{I}_{AC} = & F(V_1^E + V_2^E + V_3^E - V_5^E - V_6^E) \Delta E e^{i\omega t} + F V_1^{rb} \Delta \Gamma_b e^{i\omega t} \\ & + F V_2^{r1} \Delta \Gamma_1 e^{i\omega t} \\ & + F V_3^{r2} \Delta \Gamma_2 e^{i\omega t} - F V_5^{rb} \Delta \Gamma_b e^{i\omega t} - F V_6^{rH} \Delta \Gamma_H e^{i\omega t}\end{aligned}$$

Dividiendo \hat{I}_{AC} por el voltaje de perturbación ($E_{AC} = \Delta E e^{i\omega t}$) se obtiene la expresión de la admitancia faradaica (Y_f)

$$\begin{aligned}Y_f = & F(V_1^E + V_2^E + V_3^E - V_5^E - V_6^E) + F(V_2^{r1} + V_5^{rb} - V_1^{rb}) (\Delta_1/\Delta) + \\ & + F(V_3^{r2} + V_5^{rb} - V_1^{rb}) (\Delta_2/\Delta) + F(V_5^{rb} + V_1^{rb} - V_6^{rH}) (\Delta_H/\Delta)\end{aligned}$$

donde Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 , Δ_H , Δ corresponden a los determinantes que resultan de la solución simultánea de las ecuaciones linealizadas. La impedancia total se puede expresar como:

$$Z(i\omega) = 1/(Y_f + i\omega C_{dl})$$

donde C_{dl} corresponde a la capacidad de la doble capa de la interfaz Al/electrolito.

De acuerdo a las consideraciones del modelo, las velocidades de reacción dependen exponencialmente de potencial y son irreversibles dado que son muy diferentes el potencial aplicado a la interfase Al/disolución y los potenciales reversibles de las reacciones de disolución de aluminio y de descarga de hidrógeno. En disolución 4M KOH a 25°C, los potenciales de equilibrio de las reacciones $Al/Al(OH)_4^-$ y H_2O/H_2 son -2,30V y -0.82V (vs. Hg/HgO) respectivamente mientras que los espectros de impedancia fueron obtenidos a potenciales entre -1,95V y -1,35V. Entonces, las velocidades de reacción se pueden escribir como;

$$V_1 = k_1^0 e^{a_1 (E - E_e^{AL})} \Gamma_b C_{OH}$$

$$V_2 = k_2^0 e^{a_2 (E - E_e^{AL})} \Gamma_1 C_{OH}$$

$$V_3 = k_3^0 e^{a_3 (E - E_e^{AL})} \Gamma_2 C_{OH}$$

$$V_4 = k_4^0 \tau_3 C_{OH}$$

$$V_5 = k_5^0 e^{-a_5 (E - E_e^H)} \Gamma_b$$

$$V_6 = k_6^0 e^{-a_6 (E - E_e^H)} \Gamma_H$$

donde E_e^{AL} y E_e^H son los potenciales de equilibrio de las reacciones de disolución de aluminio y de hidrógeno, respectivamente, k_k^0 es la constante de velocidad estándar asociada a la etapa k^{th} del mecanismo y $a_k = \alpha_k zF/RT$, siendo α_k el coeficiente de transferencia para la reacción k^{th} . Considerando que en estado estacionario $V_1 = V_2 = V_3 = V_4$ y $V_5 = V_6$ y $\Delta\Gamma_b = -\Delta\Gamma_1 - \Delta\Gamma_2 - \Delta\Gamma_3 - \Delta\Gamma_H$, la concentración de sitios libres superficiales resulta dada como:

$$\Gamma_b = \Gamma_T / (1 + k_1^0/k_2^0) e^{(a_1 - a_2)(E - E_e^{AL})} + (k_1^0/k_3^0) e^{(a_1 - a_3)(E - E_e^{AL})} + (k_1^0/k_4^0) e^{a_1(E - E_e^{AL})} + (k_5^0/k_6^0) e^{-(a_5 - a_6)(E - E_e^H)})$$

En esta expresión se observa que el conjunto de constantes de velocidad elegidas para la simulación deben satisfacer $\Gamma_b > 0$. Además, el parámetro Γ_b será necesario para la evaluación de los determinantes y el cálculo de la admitancia ó impedancia faradaica teórica en función de la frecuencia.

El modelo planteado debe reproducir las características generales de las curvas corriente/potencial (Fig.VI.1), y de los espectros de impedancia obtenidos en cada región de potencial incluyendo: i) el estado de transición activo/pasivo ($E < -1,65$ V); ii) la disolución transpasiva caracterizada por un comportamiento óhmico (a potenciales más positivos que -1,3V); y iii) la reacción de descarga de hidrógeno.

Las Figs.VI.1-4. muestran que el modelo y el conjunto de los parámetros cinéticos (Tabla VI.I) permiten simular las curvas E/I estacionarias y los espectros experimentales de impedancia.

Tabla VI.1. Parámetros empleados para la simulación del proceso de disolución de aluminio de acuerdo al modelo propuesto

Parámetros	Valor	Unidades
k°_1	3.0 E-2	$\text{m}^3/\text{s}\cdot\text{mol}$
k°_2	3.0 E-4	$\text{m}^3/\text{s}\cdot\text{mol}$
k°_3	2.5 E-4	$\text{m}^3/\text{s}\cdot\text{mol}$
k°_4	2.0 E-4	$\text{m}^3/\text{s}\cdot\text{mol}$
k°_5	$[\text{H}_2\text{O}] \cdot 2.5 \text{ E-4}$	s^{-1}
k°_6	$[\text{H}_2\text{O}] \cdot 1.0 \text{ E-6}$	s^{-1}
a_1	3.0	V^{-1}
a_2	4.0	V^{-1}
a_3	3.0	V^{-1}
a_5	4.5	V^{-1}
a_6	6.7	V^{-1}
$F_1 (-1.35)$	6.06 E-2	mmol/m^2
$F_1 (-1.38)$	6.06 E-2	mmol/m^2
$F_1 (-1.46)$	4.62 E-2	mmol/m^2
$F_1 (-1.50)$	3.87 E-2	mmol/m^2
$F_1 (-1.60)$	2.37 E-2	mmol/m^2
$F_1 (-1.64)$	1.87 E-2	mmol/m^2
$F_1 (-1.68)$	1.15 E-2	mmol/m^2
$F_1 (-1.70)$	1.05 E-2	mmol/m^2
$F_1 (-1.74)$	0.95 E-2	mmol/m^2
$F_1 (-1.88)$	0.37 E-2	mmol/m^2
$F_1 (-1.92)$	1.87 E-2	mmol/m^2
$F_1 (-1.95)$	1.90 E-2	mmol/m^2
C_{DL}	0.20	F/m^2
E°_{Al}	-2.30	V vs. Hg/HgO
E°_{H}	-0.82	V vs. Hg/HgO
$[\text{OH}]$	4.0 E+3	mol/m^3

Región transpasiva

Zona pasiva

La Fig.VI.1 muestra que la simulación de la curva de polarización estacionaria no resulta satisfactoria principalmente en la región de la corriente parcial catódica. Si bien este efecto puede ser corregido suponiendo condiciones de adsorción de Temkin (Conway, 1965), no fueron consideradas en esta primera aproximación.

El conjunto de parámetros cinéticos permitió simular con buena exactitud los espectros de impedancia de Aluminio en disolución 4M KOH. Sin embargo, para lograr la simulación mostrada fue necesario introducir una variación del número total de sitios de reacción (Γ_T) con el potencial. De acuerdo a estos resultados surge que la corriente parcial anódica está determinada por la

cantidad de superficie cubierta por la película superficial porosa de productos de corrosión.

La Tabla VI.I muestra constantes $a_i = \alpha_i F/RT$ (V^{-1}) bajas. En un proceso de transferencia de carga monoelectrónico, para $\alpha=\beta=0,5$, a_i es $19,5V^{-1}$. Los valores de α_i calculados a partir de los de a_i son del orden de 0,1 ó menores. Cabe notar que valores bajos de α han sido también reportados (Keddan et al. 1981) de datos de impedancia obtenidos para hierro en disoluciones de ácido sulfúrico. Sin embargo, de acuerdo a la teoría (Conway, 1965) β puede variar entre 0 y 1, dependiendo de las energías relativas del estado inicial, del estado de transición y del final del proceso. En el caso de especies que interactúan fuertemente como puede ser el caso de las especies Al y OH, se puede generar una fuerte asimetría en las curvas de energía potencial vs. coordenada de reacción, asociada con valores de $\alpha < 0,5$. Por lo expuesto, bajos valores de α y b^{-1} resultan consistentes con la teoría y, por lo tanto, el mecanismo desarrollado puede considerarse como probable. Además, un pequeño valor de α puede también estar reflejando interacciones repulsivas fuertes entre los grupos hidroxilos adsorbidos, como en condiciones de adsorción de Temkin donde la velocidad de reacción del proceso depende menos fuertemente con el potencial que la dependencia exponencial simple que predice la ecuación de Butler-Volmer.

Conclusiones

Los espectros de impedancia de electrodos de Al en 4M KOH se obtuvieron en un amplia región de potenciales que comprende tanto la región de la descarga de hidrógeno como la de pasividad y disolución transpasiva del metal.

Los diagramas de impedancia y las curvas de polarización de estado estacionario E/I se interpretaron de acuerdo a un mecanismo en etapas

consecutivas que involucra la formación de especies hidroxiladas y la disolución química de especies $\text{Al}(\text{OH})_3$. Además, el proceso anódico de disolución del metal compite con sitios superficiales libres asociados al proceso catódico de descarga de H_2 . Los bajos valores de α resultantes del modelo señalan una posible asimetría de las curvas de energía potencial vs. coordenada de reacción o la presencia de fuerzas de repulsión laterales proveniente de especies hidroxiladas adsorbidas con adsorción tipo Temkin.

La simulación de los espectros de impedancia experimentales se realiza suponiendo que el número total de sitios activos superficiales libres depende del potencial, hecho atribuido a la variación del cubrimiento superficial por productos de corrosión.

CAPÍTULO VII

LA DISOLUCIÓN DE COBALTO EN DISOLUCIONES CONTENIENDO CARBONATO-BICARBONATO

VII.1. Resultados: curvas de polarización y espectroscopia de impedancia

Las Figs. VII.1-3 muestran los diagramas de Nyquist registrados en condiciones de polarización potencioestática en la región de disolución activa del cobalto para distintos valores del potencial aplicado E .

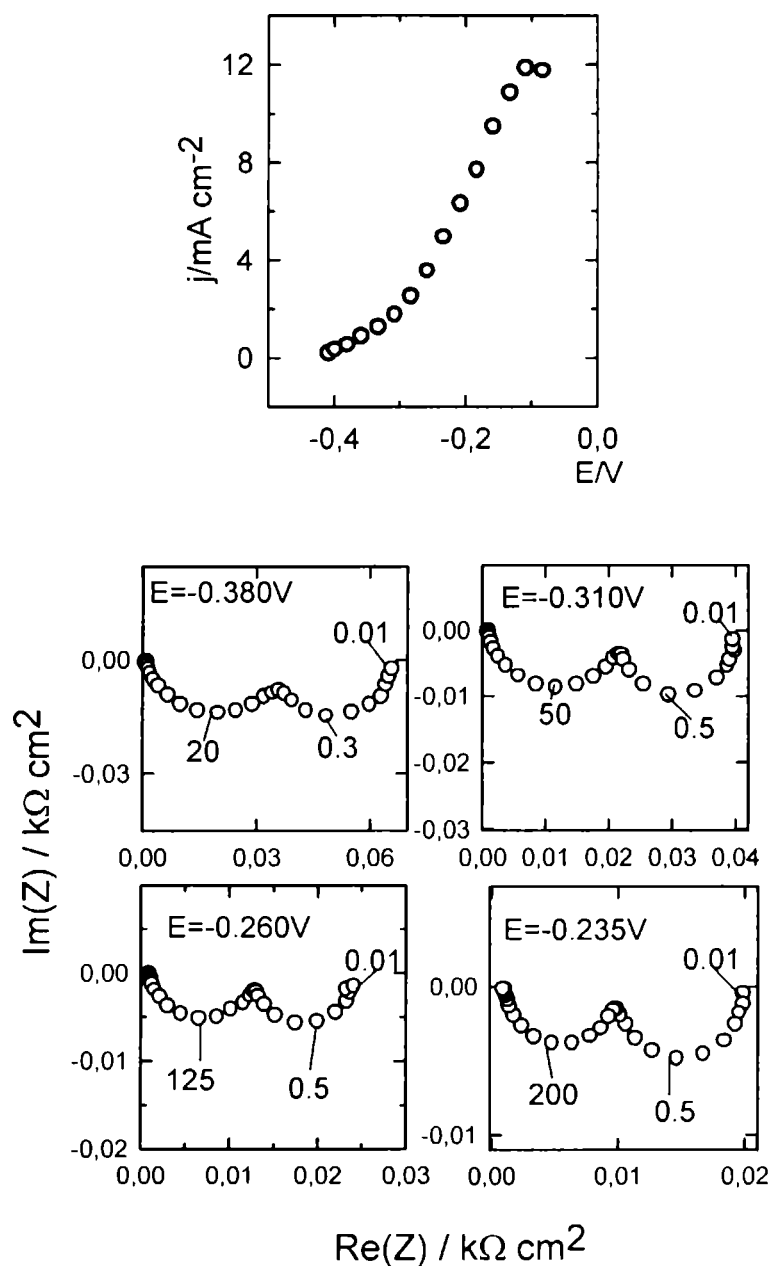


Fig.VII.1. Diagramas de impedancia correspondientes a distintos potenciales y curva de polarización estacionaria para Co en disolución $2.25\text{M KHCO}_3 + 0.15\text{M K}_2\text{CO}_3$, $w = 1000$ rpm.

Las características generales de la respuesta en frecuencia para la electrodisolución de cobalto en las diferentes disoluciones no difiere significativamente con E.

En el intervalo de frecuencias comprendido entre 2mHz y 50kHz, los espectros de impedancia presentan dos semicírculos capacitivos distorsionados. Es interesante notar que la frecuencia correspondiente al

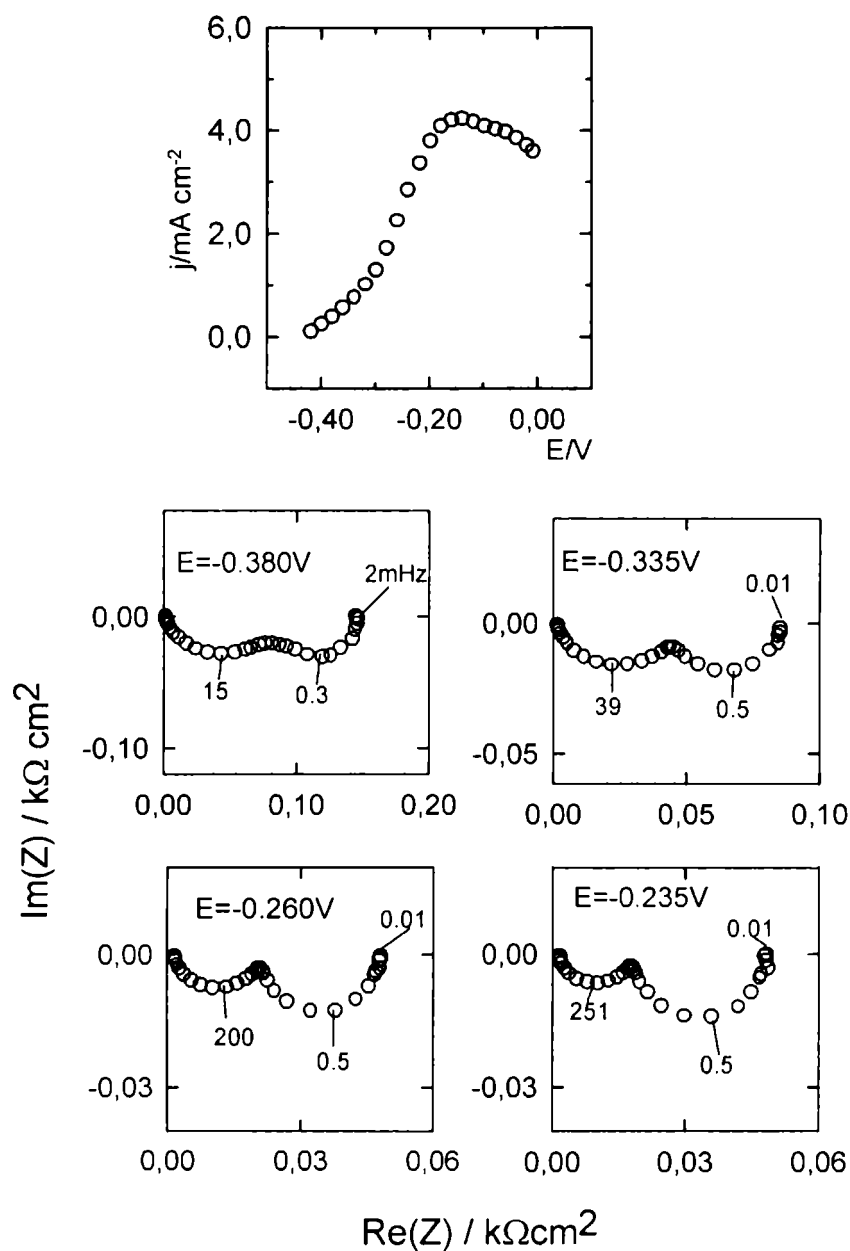


Fig. VII.2 Diagramas de impedancia correspondientes a distintos potenciales y curva de polarización estacionaria para Co en disolución 0.75M KHCO₃ + 0.15M K₂CO₃, w = 1000 rpm.

máximo de la contribución capacitiva a bajas frecuencias es próxima a 0,5Hz, y este valor resulta independiente tanto del potencial aplicado en

el rango de potencial de la disolución activa, como de la composición de la solución. La frecuencia disminuye hasta 0.3Hz para potenciales

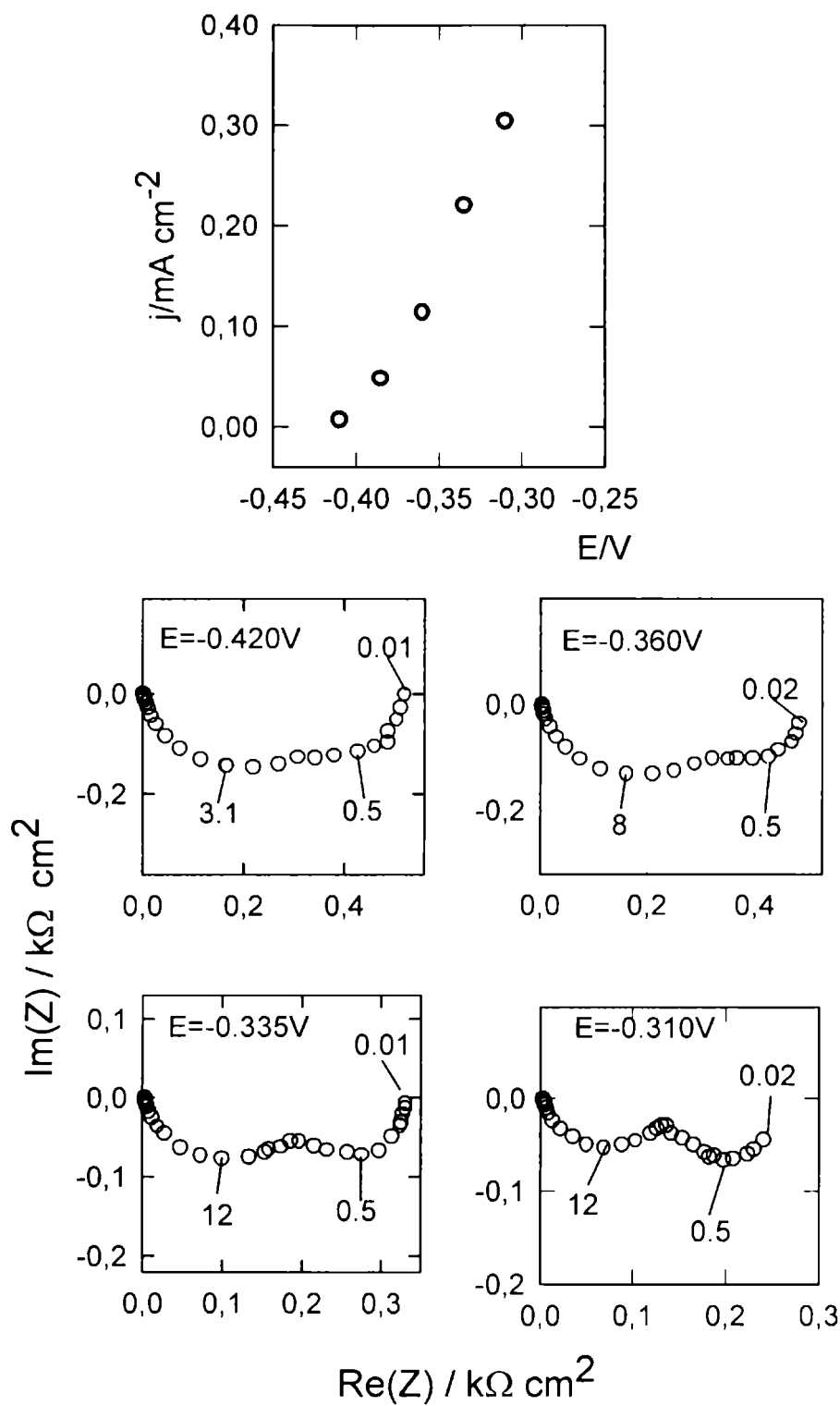


Fig. VII.3. Diagramas de impedancia correspondientes a distintos potenciales y curva de polarización estacionaria para Co en disolución 0.075M KHCO₃ + 0.15M K₂CO₃, w = 1000 rpm.

aplicados cercanos al de circuito abierto. Por otra parte, a cada potencial la impedancia experimental extrapolada a $\omega \rightarrow 0$ representa la resistencia de polarización $R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} |Z(i\omega)|$. Su valor coincide con el correspondiente a

la pendiente de la curva de polarización en estado estacionario $R_p = (dE/dj)_E$. Los valores de R_p disminuyen con el aumento del potencial aplicado.

El efecto de la velocidad de rotación del electrodo de disco (w) sobre los espectros de impedancia obtenidos en disolución 2,25M KHCO_3 + 0,15M K_2CO_3 a valores constante de potencial entre -0.335V y -0.260V , se muestra en la figura VII.4 a) y b). Con el aumento de w , la parte real de la

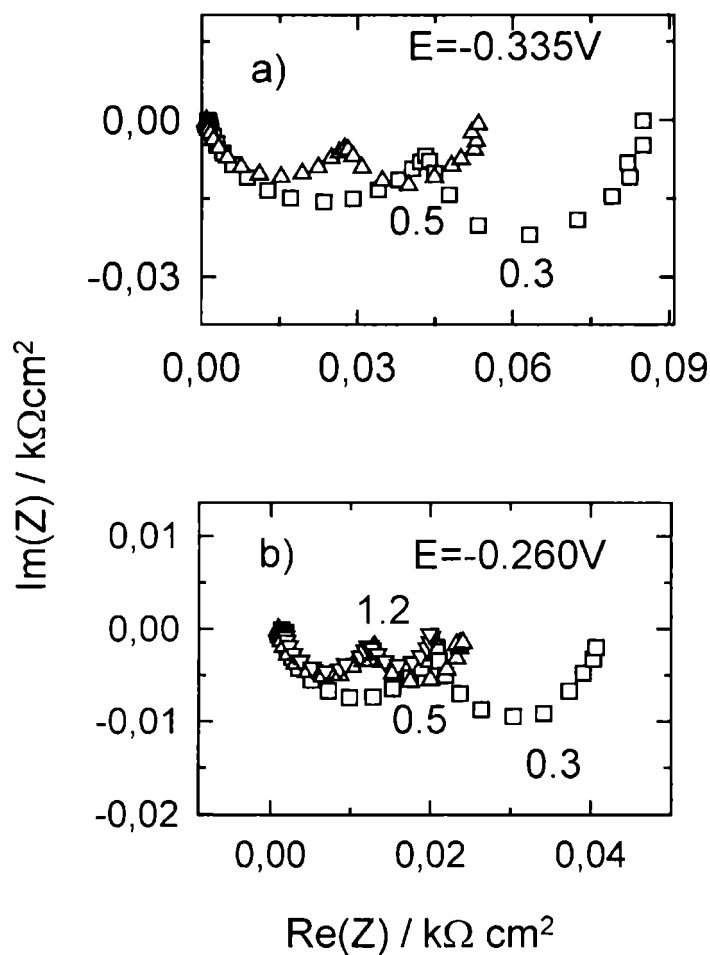


Fig.VII.4. Influencia de la velocidad de rotación w , en los diagramas de impedancia para Co en disolución 2.25M KHCO_3 + 0.15M K_2CO_3 , pH = 8.9;
a) $E = -0.335\text{V}$, (\square) $w = 300\text{ rpm}$, (Δ) $w = 1000\text{ rpm}$;
b) $E = -0.260\text{V}$, (\square) $w = 300\text{ rpm}$, (Δ) $w = 1000\text{ rpm}$ (∇) $w = 2500\text{ rpm}$.

impedancia en todo el alcance de frecuencias, disminuye. Además, la frecuencia asociada al máximo del semicírculo a bajas frecuencias aumenta y la resistencia de polarización disminuye.

La Fig. VII.5 muestra la influencia de las condiciones hidrodinámicas en las curvas de polarización estacionarias (E/I) empleando disolución

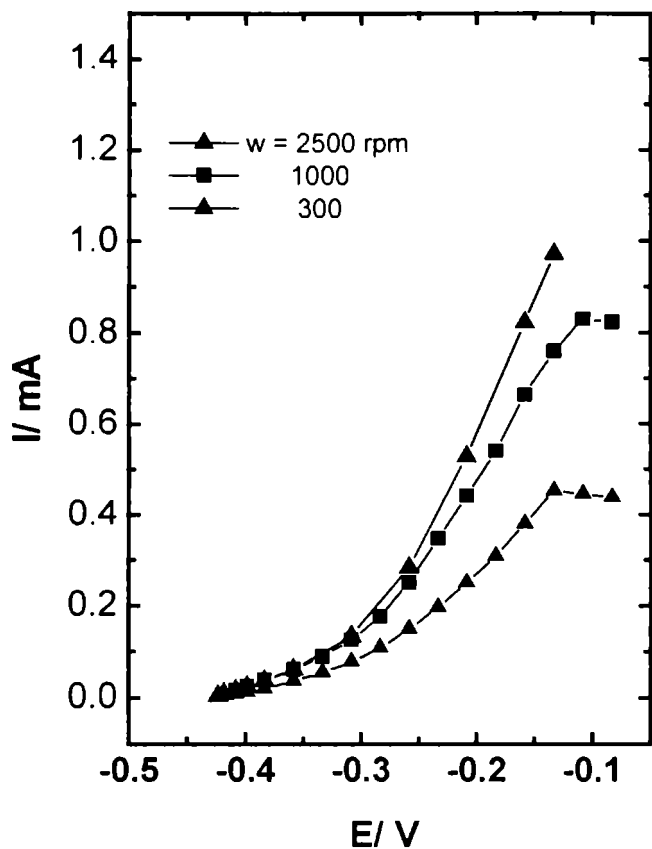


Fig. VII. 5.Influencia de la velocidad de rotación w sobre las curvas de polarización estacionarias (E/I) en disolución 2.25 M KHCO₃ + 0.15 M K₂CO₃ .

2,25M KHCO₃.+ 0,15M K₂CO₃ . Resulta claro que el transporte de materia afecta la velocidad de electrodisolución de cobalto. La densidad de corriente j de electrodisolución aumenta con la velocidad de rotación del electrodo de disco (Fig.VII.6). Esto confirma el efecto de la hidrodinámica en estos sistemas observado previamente (Gervasi, et. al, 1989) a través de la voltamperometría a bajas velocidades de barrido de potencial. El gráfico j vs $w^{1/2}$ (Fig. VII.6.) cumple una relación que, si bien no pasa por el origen, es prácticamente lineal en el rango $0 \leq w \leq 10 \text{ rad s}^{-1}$.

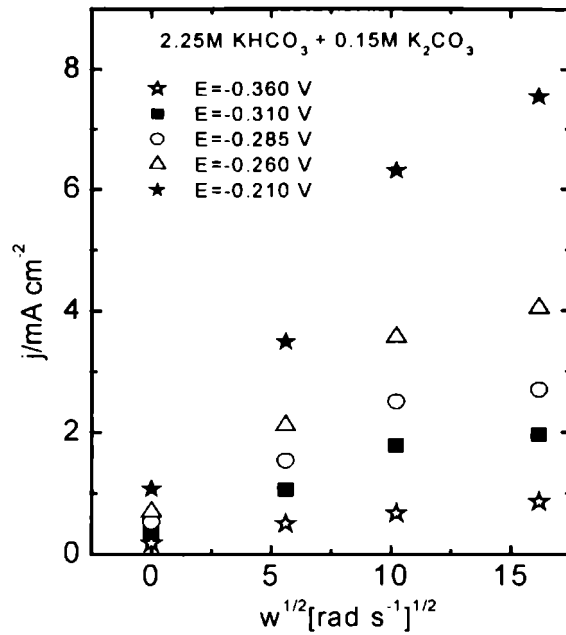


Fig. VII.6. Dependencia de j vs. $w^{1/2}$ para Co en 2.25M KHCO_3 + 0.15M K_2CO_3 en función del potencial aplicado: (★) $E = -0.360 \text{ V}$, (■) $E = -0.310 \text{ V}$, (○) $E = -0.285 \text{ V}$, (△) $E = -0.260 \text{ V}$, y (☆) $E = -0.210 \text{ V}$.

A velocidades de rotación mayores los datos se apartan de la relación lineal, probablemente porque la cinética del proceso está bajo control mixto (Pleskov y Filinovsky, 1976). En efecto, los datos representados como la

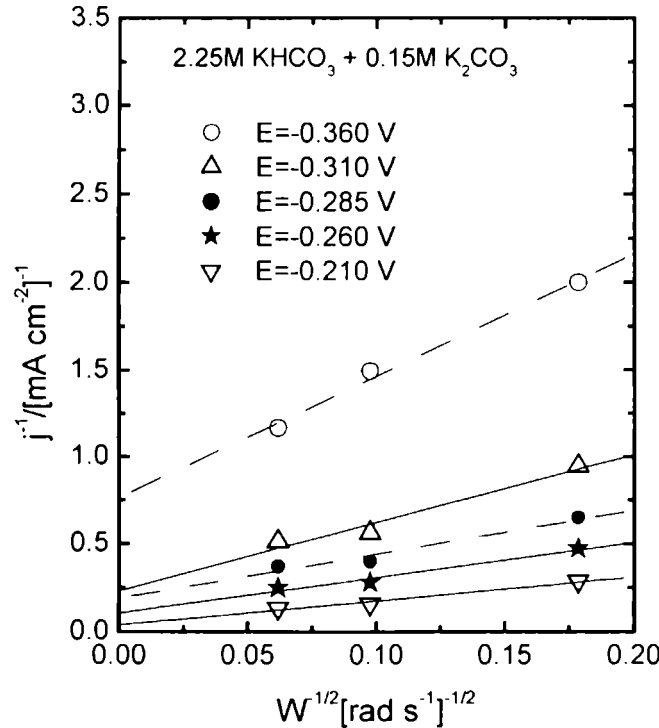


Fig.VII.7. Dependencia de j^{-1} vs. $w^{1/2}$ para Co en 2.25M KHCO_3 + 0.15M K_2CO_3 , en función del potencial aplicado: (○) $E = -0.360 \text{ V}$, (△) $E = -0.310 \text{ V}$, (●) $E = -0.285 \text{ V}$, (★) $E = -0.260 \text{ V}$, (▽) $E = -0.210 \text{ V}$.

recíproca de j versus la recíproca de $w^{1/2}$ (Fig.VII.7) se ajustan a líneas rectas para cada valor de E y muestran una ordenada al origen que decrece con E . Comportamiento similar muestran las Figuras 8 y 9, para

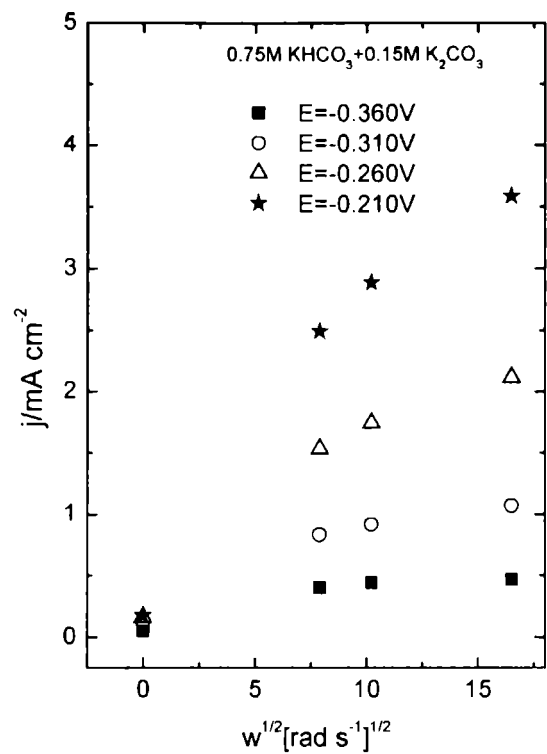


Fig. VII.8. Dependencia de j vs. $w^{1/2}$ para Co en 0.75M KHCO₃ + 0.15M K₂CO₃ en función del potencial aplicado: (■) $E = -0.360V$, (○) $E = -0.310V$, (Δ) $E = -0.260V$, y (★) $E = -0.210V$.

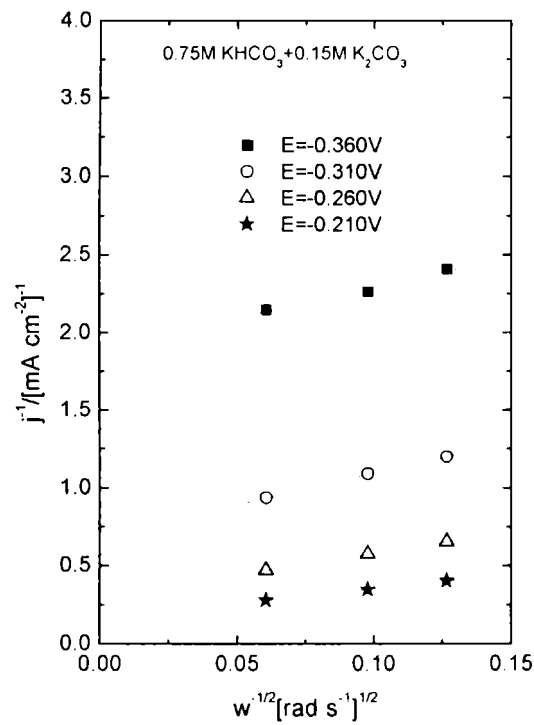


Fig.VII. 9. Dependencia de j^{-1} vs. $w^{1/2}$ para Co en 0.75M KHCO₃ + 0.15M K₂CO₃ en función del potencial aplicado: (■) $E = -0.360V$, (○) $E = -0.310V$, (Δ) $E = -0.260V$, y (★) $E = -0.210V$.

la disolución $0.75\text{M KHCO}_3 + 0.15\text{M K}_2\text{CO}_3$. La intersección a $w \rightarrow \infty$ determina el valor finito de $j=j_k$ a cada valor de E . Este valor de j_k es la densidad de corriente anódica en ausencia de transporte de materia. Luego, si se representa $\log j_k$ vs. E se obtiene una relación lineal que es característico de procesos electroquímicos irreversibles. Para todas las disoluciones estudiadas, la representación $\log j_k$ vs. E conduce a una pendiente de Tafel (Fig.VII.10) de $0,120 \pm 0,02 \text{ V decada}^{-1}$.

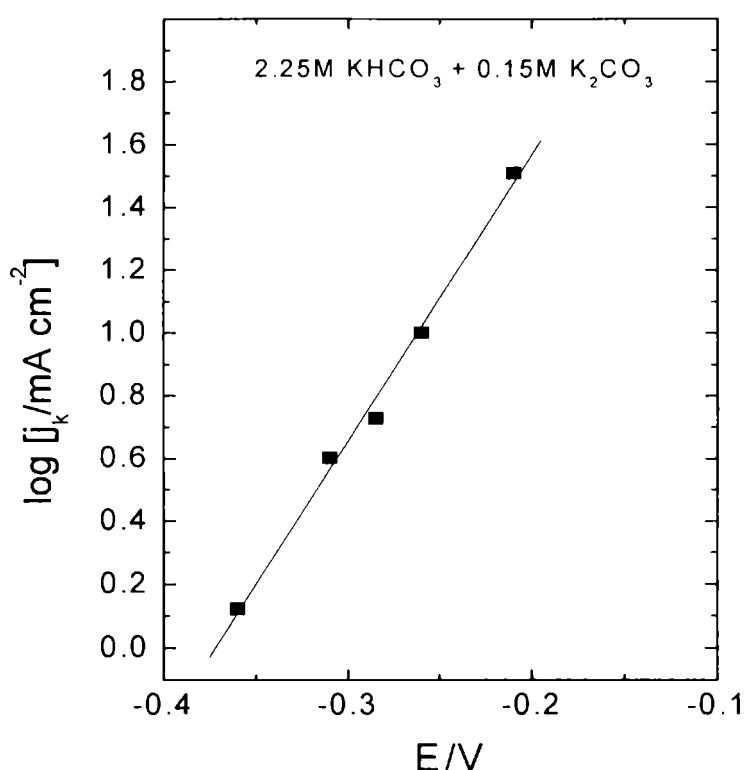


Fig. VII.10. Grafica; $\log j_k$ vs. E . La pendiente corresponde a la constante de Tafel para Co en disolución $2.25\text{M KHCO}_3 + 0.15\text{MK}_2\text{CO}_3$.

Por otra parte, la representaciones $\log I_k$ vs. $\log(c_{\text{HCO}_3^-})$ y $\log I_k$ vs. $\log(c_{\text{CO}_3^{2-}})$ a valores constantes de pH, E y w (Fig. VII.11 a) y VII. 11 b)), indican que, con un error experimental menor al 10 %, la corriente cinética I_k es prácticamente independiente de la concentración de los iones HCO_3^- y CO_3^{2-} .

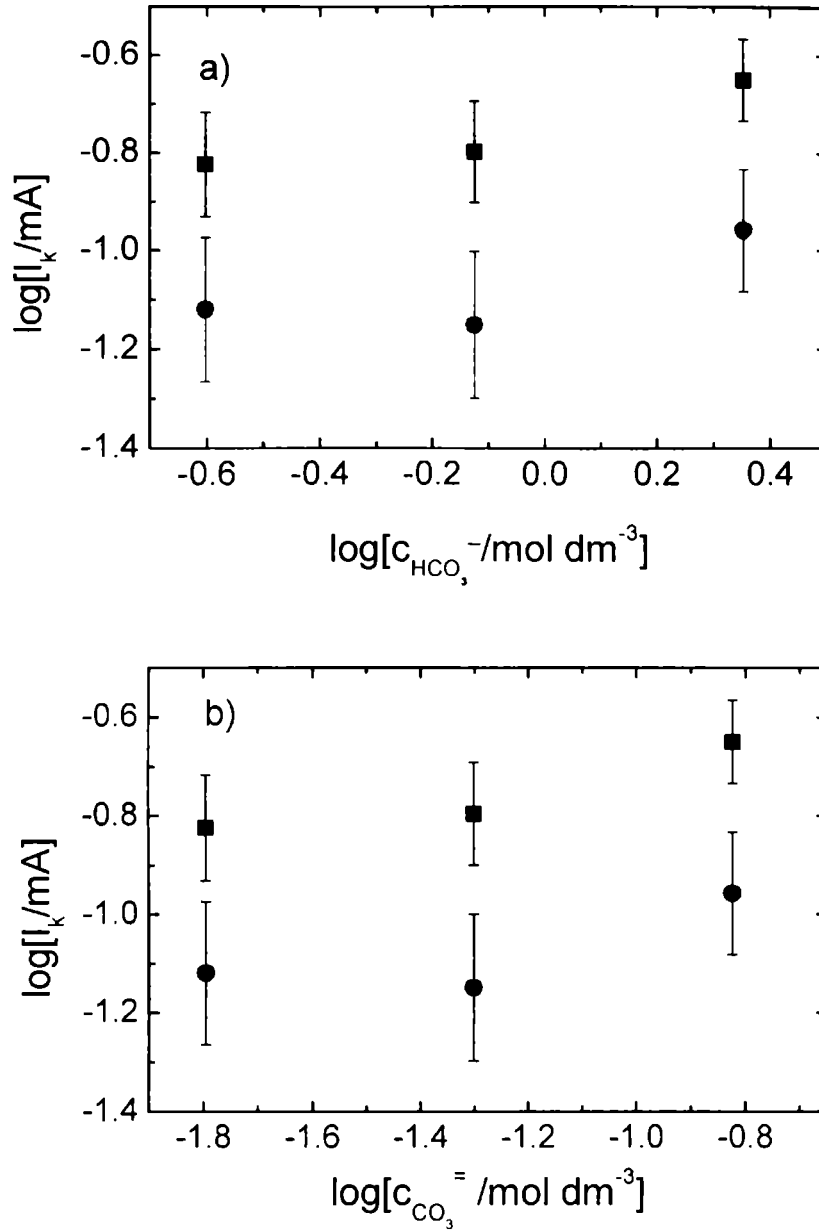


Fig. VII.11. Dependencia a) $\log j_k$ vs. $\log[c_{\text{HCO}_3^-}]$ y b) $\log j_k$ vs. $\log[c_{\text{CO}_3^{2-}}]$ a valores constantes de: pH, potencial E y 1000 rpm. (•) E=-0,310V; (□) E=-0,260V

VII.2. Discusión

El ajuste de los espectros de impedancia se realiza empleando métodos no lineales y considerando la siguiente función de transferencia total $Z_T(i\omega)$:

$$Z_T(i\omega) = R_\Omega + Z(i\omega) \quad (\text{VII.1})$$

con $i = (-1)^{0.5}$

donde R_{Ω} es la resistencia asociada a la disolución y $Z(i\omega)$ es expresada como:

$$[Z(i\omega)]^{-1} = [CPE]^{-1} + [Z_f(i\omega)]^{-1} \quad (VII.2)$$

donde CPE es el elemento de fase constante y la impedancia faradaica $Z_f(i\omega)$, se describe como :

$$Z_f(i\omega) = R_t + R_{DO} (iS)^{-1/2} \tanh(iS)^{1/2} \quad (VII.3)$$

En la ecuación (VII.2), $CPE = [C_{dl} (i\omega)^p]^{-1}$ involucra la capacidad de la doble capa eléctrica C_{dl} , y el parámetro p que tiene en cuenta la distribución de las constantes de tiempo debido a las inhomogeneidades superficiales del metal. En la ecuación (VII.3) $Z_f(i\omega)$ incluye el parámetro R_t relacionado con la resistencia de transferencia de carga, definido como el límite de $|Z_f(i\omega)|$ para $\omega \rightarrow \infty$ y el último término, representa la impedancia finita difusional que tiene en cuenta la transferencia de materia involucrada en el proceso. La resistencia difusional R_{DO} , representa el límite de la impedancia finita difusional de Warburg para $\omega \rightarrow 0$ definida como:

$$Z_w = R_{DO} (iS)^{-1/2} \tanh(iS)^{1/2} \quad (VII.4)$$

donde $S = \delta^2 \omega / D$, siendo δ el espesor asociado a la película difusional y D el coeficiente de difusión de iones en la disolución. Consecuentemente, cuanto menor sea el valor del parámetro $\delta / D^{1/2}$ la impedancia Z_w se curvará hacia el eje real de la impedancia a tiempos más cortos, esto es a frecuencias más altas.

La ecuación VII.4 define la impedancia finita difusional cuando el espesor de la película difusional δ es comparable a la distancia que recorre la especie que difunde, en el tiempo de la perturbación oscilatoria. Esto se observa a bajas frecuencias (Dawson y Jhon, 1980). Por otra parte, la constante de tiempo vinculada con la impedancia finita difusional $\tau_D = 2 \delta^2 / D$ (Buck, 1977; Dawson y Jhon, 1980) se relaciona con la recíproca del valor de la

frecuencia a la cual la impedancia difusional alcanza el máximo en el eje imaginario (ω_{\max}). Por tanto, τ_D se puede expresar como $\tau_D = 2S(\omega_{\max})^{-1}$. Resulta claro que τ_D es independiente del potencial de polarización y que depende sólo de δ y de D . Teniendo en cuenta la influencia de las condiciones hidrodinámicas en los resultados experimentales, el aumento de la velocidad de rotación w del electrodo se puede relacionar con la disminución del espesor de película difusional δ .

La función de transferencia descrita en las ecuaciones (VII.1- 4), permite obtener un ajuste satisfactorio entre los datos experimentales y los teóricos (Figs.VII.12 y 13).

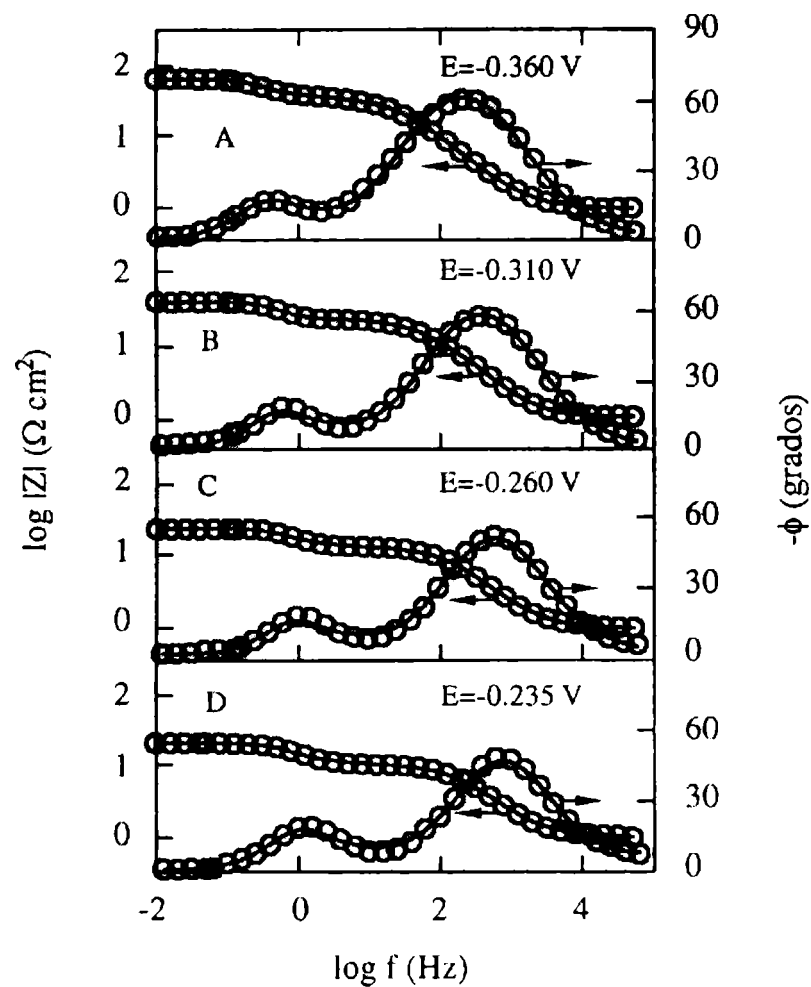


Fig. VII.12. Diagramas de Bode experimentales y simulados para los puntos de polarización marcados en la curva corriente/potencial de la figura VII.1, Co en disolución $2.25\text{M KHCO}_3 + 0.15\text{M K}_2\text{CO}_3$, $w = 1000 \text{ rpm}$.

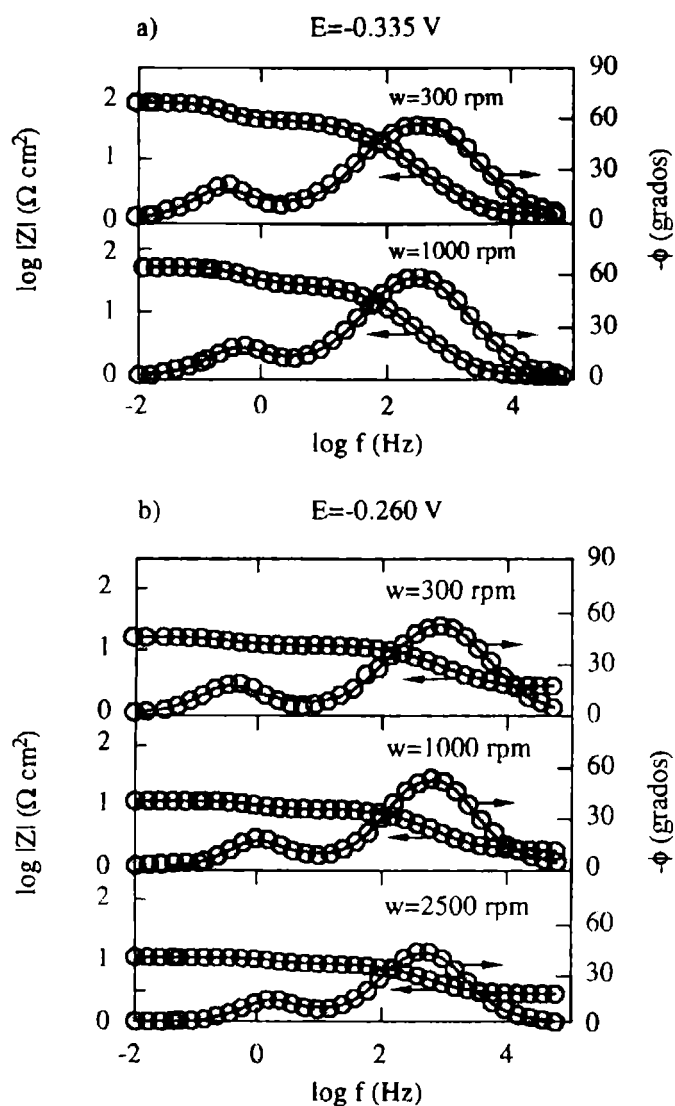


Fig. VII.13. Diagramas de Bode experimentales y simulados para los diagramas de la figura VII.4, para Co en disolución 2.25M KHCO_3 + 0.15M K_2CO_3 , en función de la velocidad de rotación del electrodo de disco.

A partir del parámetro de ajuste CPE asociado al semicírculo capacitivo de las frecuencias altas, el valor de p resulta 0.9 ± 0.03 y el de C_{dl} esta comprendido entre $25\text{-}50 \mu\text{Fcm}^{-2}$. Las Tablas VII.1. y VII.2. reúnen los parámetros obtenidos del ajuste de la función de transferencia descripta para los sistemas estudiados y para distintos valores de w .

Tabla VII. 1

Parámetros obtenidos del ajuste de los diagramas de impedancia en los puntos de polarización marcados en la figura VII.1, pH = 8,9.

2.25M KHCO ₃ + 0.15M K ₂ CO ₃ w=1000rpm				
E V	C _{dl} μFcm ⁻²	R _t Ω cm ²	δ/D ^{1/2} s ^{1/2}	R _{DO} Ω cm ²
-0.380	65	47.7	1.0	28.0
-0.310	64	19.1	1.0	20.8
-0.260	64	10.9	0.9	12.8
-0.235	65	8.1	0.8	10.8

Parámetros obtenidos del ajuste de los diagramas de impedancia en los puntos de polarización marcados en la figura VII.2, pH= 9,2.

0.75M KHCO ₃ + 0.15M K ₂ CO ₃ w=1000rpm				
E V	C _{dl} μFcm ⁻²	R _t Ω cm ²	δ/D ^{1/2} s ^{1/2}	R _{DO} Ω cm ²
-0.380	21	73.3	1.3	71.3
-0.360	22	53.7	1.3	56.4
-0.335	17	40.0	1.0	43.5
-0.310	22	32.0	1.0	30.6
-0.285	22	18.9	0.9	29.0
-0.260	17	16.7	0.9	29.4
-0.235	17	13.9	0.9	33.3

Parámetros obtenidos del ajuste de los diagramas de impedancia en los puntos de polarización marcados en la figura VII.3, pH=10,5.

0.075M KHCO ₃ + 0.15M K ₂ CO ₃ w=1000rpm				
E V	C _{dl} μFcm ⁻²	R _t Ω cm ²	δ/D ^{1/2} s ^{1/2}	R _{DO} Ω cm ²
-0.420	27	317	1.0	200
-0.360	21	315	1.0	198
-0.335	18	182	1.2	147
-0.310	18	123	1.2	159

Tabla VII. 2

Parámetros obtenidos del ajuste de los diagramas de impedancia mostrados en la figura VII.4, en función de la velocidad de rotación del electrodo de disco.

E=-0.335V				
2.25M KHCO ₃ + 0.15M K ₂ CO ₃				
w rpm	C _{dl} μFcm ⁻²	Rt Ω cm ²	δ/D ^{1/2} s ^{1/2}	R _{DO} Ω cm ²
300	28	37.9	1.5	53.8
1000	65	24.4	1	28

E=-0.260V				
2.25M KHCO ₃ + 0.15M K ₂ CO ₃				
w rpm	C _{dl} μFcm ⁻²	Rt Ω cm ²	δ/D ^{1/2} s ^{1/2}	R _{DO} Ω cm ²
300	25	18.9	1.4	22.3
1000	65	10.9	0.9	12.8
2500	53	10.1	0.6	8.4

De acuerdo a la teoría de los procesos de electrodo que ocurren sobre la superficie de un disco rotante (Pleskov y Filinovsky, 1976), el espesor de la película difusional se puede estimar mediante la expresión :

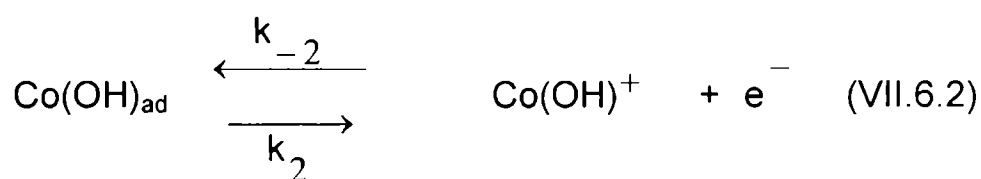
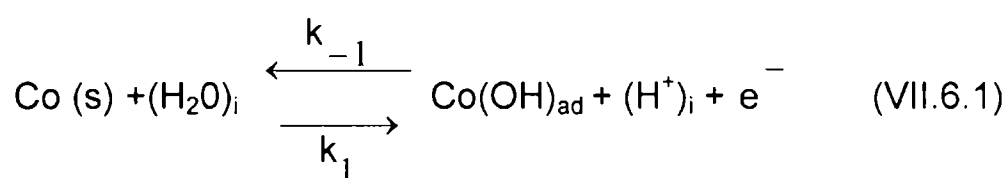
$$\delta = 1.61 (D/v)^{1/3} (v/w)^{1/2} \tag{VII.5}$$

Para cada valor w, el valor de δ se calcula suponiendo que el número de Schmidt $Sc = v/D$, (v viscosidad cinemática (cm²s⁻¹)), en disoluciones acuosas, es próximo a 10³ (Pleskov y Filinovsky, 1976). Entonces, teniendo en cuenta el parámetro de ajuste δ²/D , el valor promedio de D es $\langle D \rangle = (3 \pm 0.5) 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Ese valor coincide con el de los iones Co⁺² , independientemente de la disolución y del potencial aplicado en disoluciones acuosas (H.R.Bruins, p.69, 1929).

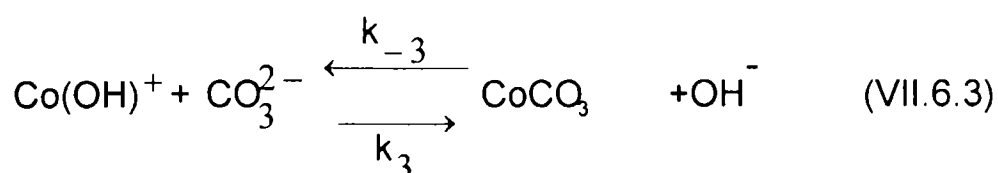
La presencia del semicírculo levemente distorsionado, en la región de altas frecuencias, no es suficiente para asegurar la existencia de dos constantes de tiempo. Estas no se pueden observar experimentalmente cuando en un mecanismo de etapas consecutivas la primera etapa es rápida y reversible, o cuando la constante de tiempo asociada a la capacidad debida a la presencia de un intermediario adsorbido es del mismo orden de magnitud

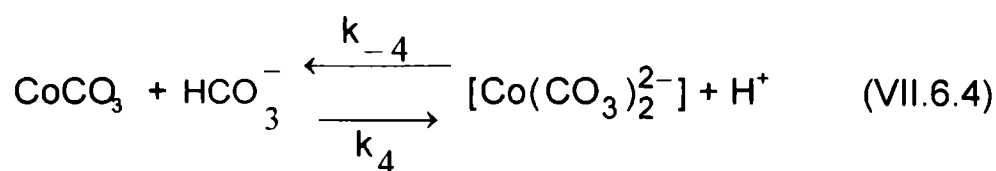
que la capacidad de la doble capa eléctrica. Por otra parte, una reacción de transferencia de carga simultánea de dos electrones es poco probable. Entonces, en un modelo de mínima complejidad se considerarán dos etapas involucrando al menos una especie intermediaria de Co(I). Además, se conoce (Davies and Burstein, 1980; Burstein and Davies, 1980) que la solubilidad de especies de Co(II) en disoluciones de pH 8,4 y concentración variable de KHCO_3 es proporcional a la concentración de HCO_3^- hasta que se alcanza el producto de solubilidad del carbonato de cobalto CoCO_3 ($K_{ps} = 1.4 \times 10^{-13}$). Con exceso de iones HCO_3^- , el CoCO_3 se redisuelve formando iones complejos $\text{Co}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ cuya existencia ha sido confirmada por espectroscopía de absorción (Davies and Burstein, 1980). Consecuentemente, considerando datos de la literatura y los del presente trabajo, la electrodisolución de cobalto en disoluciones buffer de carbonato bicarbonato (pH 8.9-10.5) se puede interpretar en base a un mecanismo complejo con una cinética intermedia (proceso mixto) en el cual la transferencia de iones complejos de Co(II) desde la superficie del metal hacia el seno de la disolución juega un rol importante.

Por tanto el mecanismo de electrodisolución de cobalto en soluciones buffer de carbonato–bicarbonato se puede describir como etapas consecutivas que involucran procesos de transferencia de carga y de materia,



siendo k_1 , k_{-1} , k_2 y k_{-2} las constantes de velocidad electroquímicas. Además, las especies de Co(II), participan en los siguientes equilibrios :



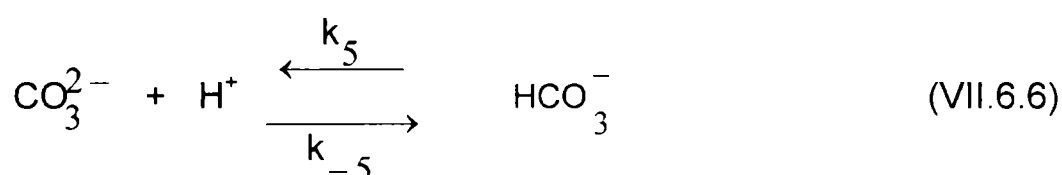


donde la constante de formación del complejo soluble $\text{Co}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ es :

$$K_{\text{comp}} = [\text{Co}(\text{CO}_3)_2^{2-}] [\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-] = 1 \times 10^{-11} \quad (\text{VII.6.5})$$

Cuando el pH es constante resulta: $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2^{2-}] \sim [\text{HCO}_3^-]$

Por su parte, el pH interfacial está gobernado por la constante de equilibrio:



Además, en paralelo con este conjunto de reacciones, las especies de Co(II) pueden competir, principalmente a potenciales mas positivos, con la formación de especies de oxihidróxidos y óxidos produciendo el bloqueo parcial de la superficie disponible para la electrodisolución en forma activa (Gervasi et. al (1989). Sin embargo, en esta primera aproximación el aporte de dichas reacciones en las curvas de polarización y en los diagramas de impedancia experimentales no han sido tenidos en cuenta en forma explícita, entendiendo que la contribución a la corriente faradaica, proveniente del esquema de reacciones planteado, es mayoritaria en el alcance de potenciales estudiados.

Según el esquema de reacción descrito en las ecuaciones VII.6.1-4, la corriente faradaica se expresa:

$$I_f = FA[k_1 (1-\theta) - k_{-1} \theta c_{\text{H}^+} + k_2 \theta - k_{-2} c_S] \quad (\text{VII.7})$$

siendo A el área geométrica del electrodo de cobalto, θ el grado de cubrimiento por el intermediario adsorbido $\text{Co}(\text{OH})_{\text{ad}}$, c_S la concentración de especies solubles de Co(II). La constante de velocidad de reacción para

cada etapa electroquímica elemental depende exponencialmente del potencial aplicado (E) de acuerdo con: $k_i = k_i^0 \exp(Ea_i)$, siendo la constante $a_i = \beta_i z_i F / RT$, y β el factor de simetría cuyos valores pueden estar entre 0 y 1.

Según la literatura (J. A. Calderón et. al., 2002) la variación del pH local con el aumento del potencial aplicado se puede considerar constante, debido al efecto buffer del electrolito. En consecuencia, es posible definir:

$$k_{-1}' = k_{-1} c_{H^+}.$$

y c_s puede ser expresada de acuerdo con la ecuación VII.6.5 :

$$c_s = [Co(OH)^+] = [Co(CO_3)_2^{2-}] = K_{com} [HCO_3^-] / [H^+] \quad (VII.6.5.a)$$

Por otra parte, el balance de materia para el intermediario adsorbido $Co(OH)_{ad}$, está dado por :

$$\beta(d\theta/dt) = k_1 (1 - \theta) - k_{-1}' \theta - k_2 \theta + k_{-2} c_s \quad (VII.8)$$

En estado estacionario, $(d\theta/dt) = 0$ y la corriente faradaica \bar{I}_f (Eq.(VII.7)) , resulta :

$$\bar{I}_f = 2 F A [k_2 \bar{\theta} - k_{-2} \bar{c}_s] \quad (VII.9.a)$$

y además dicha corriente faradaica está relacionada con el flujo difusional según

$$\bar{I}_f = 2 F A D_{cs} \bar{c}_s / \delta_s \quad (VII.9.b)$$

siendo \bar{c}_s y $\bar{\theta}$ el valor de c_s y de θ en estado estacionario .

reemplazando en VII.9.a el valor de c_s estimado a partir de VII.9.b se obtiene

$$\bar{I}_f = 2 F A k_2 \bar{\theta} / [1 + (k_{-2} \delta_s / D_s)] \quad (\text{VII.9.c})$$

Se observa aquí que para altos valores de w , se puede suponer $k_{-2} \gg \delta_s / D_s$, y el control resulta cinético.

Por otra parte el grado de cubrimiento en estado estacionario $\bar{\theta}$ resulta:

$$\bar{\theta} = (k_1 + k_{-2} \bar{c}_S)(k_2 + k_1 + k_{-1})^{-1} \quad (\text{VII.10})$$

Para evaluar la pendiente de Tafel en ausencia de transferencia de materia, se supone que en la condición límite $w \rightarrow \infty$, la concentración superficial del complejo $(c_S) \rightarrow 0$. En estas condiciones, la ecuación (VII.9.c) contiene solamente el término correspondiente a la componente de corriente cinética

\bar{I}_k y se puede escribir como:

$$\bar{I}_k = 2 F A k_2^0 \bar{\theta} \exp [2.3 \beta_2 F E / RT] \quad (\text{VII.11})$$

Si se supone que en la región de Tafel el grado de cubrimiento θ no cambia significativamente con el potencial, la pendiente de Tafel resulta $2.3(RT/\beta_2 F)$, siendo 0.120 V/década para $\beta_2 = 0.5$ en buen acuerdo con los valores experimentales descriptos (Fig. VII.10).

Resulta interesante destacar aquí que de acuerdo al mecanismo propuesto

y a lo indicado por la ecuación (VII.11), resulta: $(\partial \log \bar{I}_k / \partial \log c)_{pH, w, E} \cong 0$

(siendo c la concentración de los iones tanto HCO_3^- como CO_3^{2-}). Este resultado señala que en ausencia de transferencia de materia la corriente cinética es independiente de c , como se observa experimentalmente (Fig. VII.11).

De acuerdo al mecanismo de reacción planteado se puede discutir el significado de los parámetros de las ecuaciones de la impedancia (VII.1-3).

La corriente faradaica dada por la ecuación (VII.7), en presencia de una pequeña perturbación sinusoidal de potencial se puede expresar de acuerdo al método general (Gabrielli 1984) con un desarrollo en serie de Taylor limitada al primer orden

$$\Delta I_F = \left[\frac{\partial I}{\partial E} \right]_{\bar{E}, \bar{c}_S, \bar{\theta}} \Delta E + \left[\frac{\partial I}{\partial \theta} \right]_{\bar{E}, \bar{c}_S, \bar{\theta}} \Delta \theta + \left[\frac{\partial I}{\partial c_S} \right]_{\bar{E}, \bar{c}_S, \bar{\theta}} \Delta c_S \quad (\text{VII.13})$$

Entonces, la impedancia faradaica Z_f se puede describir como :

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{\Delta I_F}{\Delta E} = \frac{\partial I}{\partial E} + \left[\frac{\partial I}{\partial \theta} \right] \frac{\Delta \theta}{\Delta E} + \left[\frac{\partial I}{\partial c_S} \right] \frac{\Delta c_S}{\Delta I} \frac{1}{Z_f} \quad (\text{VII.14})$$

y en presencia de la perturbación ΔE aplicada en condiciones potencioestáticas, la respuesta sinusoidal de ΔI_F , $\Delta \theta$ y Δc_S se puede expresar linealizando las ecuaciones (VII.7) y (VII.8):

$$\Delta I_F = FA [b_1 k_1 (1-\theta) - b_{-1} k_{-1} \theta + b_2 k_2 \theta - b_{-2} k_{-2} c_S \theta] \Delta E - [k_1 + k_{-1} - k_2] \Delta \theta - k_{-2} \Delta c_S \quad (\text{VII.15})$$

$$i\omega \beta \Delta \theta = [b_1 k_1 (1-\theta) - b_{-1} k_{-1} \theta - b_2 k_2 c_S \theta + b_{-2} k_{-2} c_S] \Delta E - [k_1 + k_{-1} + k_2] \Delta \theta - k_{-2} \Delta c_S \quad (\text{VII.16})$$

en tanto la dependencia de la concentración de la especie compleja de Co(II) con la distancia del electrodo (x) y con el tiempo se expresa $c_s(x,t) = c_s(x) + \Delta c_s(x,t)$, siendo $\Delta c_s(x,t) = \Delta c_s(x) \exp(i\omega t)$. Considerando la segunda ley de Fick

$$\partial c_s(x,t) / \partial t = D [\partial^2 c_s(x,t) / \partial x^2]$$

resulta

$$i\omega\Delta c_s(x) = D [\partial^2 \Delta c_s(x,t) / \partial x^2] \quad (\text{VII.17})$$

cuya solución, en condiciones de difusión en espesor de película difusional finita, o sea en $x = \delta$, permite conocer $\Delta c_s(x)$ en $t = 0$, como

$$\begin{aligned} \Delta c_s(x) &= -2 N \exp [-\delta(i\omega/D)^{1/2}] \operatorname{sh} [(x-\delta)(i\omega/D)^{1/2}] \quad \text{para } x < \delta \\ \Delta c_s(x) &= 0 \quad \text{para } x \geq \delta \end{aligned}$$

y teniendo en cuenta que se cumple además la siguiente condición de contorno

$$\text{para } t \geq 0 \text{ y } x=0 \quad \Delta I_F(t)/zFA = D [\partial \Delta c_s(x,t) / \partial x]_{x=0} \quad (\text{VII.18})$$

la dependencia de la corriente con el tiempo es:

$$\Delta I_F(t) = 2NzFAD(i\omega/D)^{1/2} \exp[-\delta(i\omega/D)^{1/2}] \cosh [\delta(i\omega/D)^{1/2}] \exp(i\omega t) \quad (\text{VII.19})$$

y en consecuencia resulta

$$\frac{\Delta c_s(0,t)}{\Delta J(0,t)} = \frac{1}{D} \frac{\tanh \delta (i\omega/D)^{1/2}}{(i\omega/D)^{1/2}} = N_{c_s}(\omega) \quad (\text{VII.20})$$

Siendo que el flujo de la especies solubles $\Delta J(t)$ está relacionado con $\Delta I_F(t)$ de acuerdo a $\Delta J(t) = \Delta I_F(t) / zFA$, resulta

$$\Delta c_s(0,t) = N_{c_s}(\omega) \Delta I_F(t) / zFA \quad (\text{VII.21})$$

Por otra parte, si en primera aproximación θ se considera independiente del potencial de perturbación sinusoidal, el término de relajación del intermediario $\theta \left(\left[\frac{\partial I}{\partial \theta} \right] \frac{\Delta \theta}{\Delta E} \right)$, se puede suponer que no contribuye

apreciablemente en la expresión de la impedancia faradaica (ecuación (VII.14)). Con esta consideración y teniendo en cuenta la ecuación VII.21, la ecuación VII.13 resulta :

$$\Delta I_F = \left[\frac{\Delta E}{R_{ct}} - k_{-2} \Delta I_F N(\omega) \right] \tag{VII.22}$$

siendo

$$1/R_{ct} = \frac{\partial I_F}{\partial E} = FA [b_1 k_1 (1-\bar{\theta}) - b_{-1} k_{-1} \bar{\theta} + b_2 k_2 \bar{\theta} - b_{-2} k_{-2} \bar{c}_S] \tag{VII.23}$$

Dividiendo la ecuación VII.22 por ΔE , se tiene

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{\Delta I_F}{\Delta E} = \left[\frac{1}{R_{ct}} - \frac{k_{-2} \Delta I_F N_{cs}(\omega)}{FA \Delta E} \right]$$

o bien

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{\Delta I_F}{\Delta E} = \left[\frac{1}{R_{ct}} - \frac{k_{-2} N_{cs}(\omega)}{FA Z_f} \right] \tag{VII.24}$$

de esta expresión y teniendo en cuenta ecuación VII.20 y VII.21 la impedancia faradaica Z_f resulta:

$$Z_f(i\omega) = R_t \left[1 + \frac{\delta}{D} \frac{k_{-2} \tanh(i\omega/D)^{1/2}}{(i\omega D)^{1/2}} \right] \tag{VII.25}$$

La expresión de la impedancia faradaica derivada del presente mecanismo, (ecuación (VII.25)), es análoga a la expresión de la función de transferencia dada por ecuación (VII.3). Por tanto el mecanismo de reacción propuesto valida el uso de esta última para la estimación de parámetros.

De la comparación de las ecuaciones (VII.3), (VII.24) y (VII.25) se calcula :
para $\omega \rightarrow \infty$

$$R_t = R_{ct} \quad (VII.26)$$

y para $\omega \rightarrow 0$

$$R_{DO} = R_{ct} k_{-2} \delta D^{-1} \quad (VII.27)$$

Entonces, a partir de la ecuación (VII.27) con los parámetros del ajuste R_{DO} y R_{ct} y los calculados δ y D , se puede calcular k_{-2}^0 . Además, con los valores calculados de coeficiente de difusión D y de espesor de película difusional, se pueden calcular los valores de \bar{c}_S a partir de la ecuación VII.9.b para cada potencial aplicado y para cada condición de rotación del disco rotante. Luego, considerando la ecuación VII. 9.a se puede completar la estimación de un solo conjunto de parámetros según se muestra en la tabla VII.3 a) y b). De acuerdo a la ecuación VII.9.b., los valores de \bar{c}_S , concentración estacionaria del complejo en la interfase, aumentan con el aumento de corriente o del potencial, en buen acuerdo con el esquema de reacciones planteado (ecuaciones VII.6).

Para lograr la simulación de las curvas de polarización estacionarias, fue necesario introducir la variación del área activa calculada para los distintos sistemas estudiados (A_{calc}). En las Figs VII.14-18 se puede observar un buen acuerdo entre las curvas estacionarias I/E experimentales y las simuladas, no sólo para los valores de pH 8.9, 9.2 y 10.5 y sino para distintas velocidades de rotación del electrodo de disco.

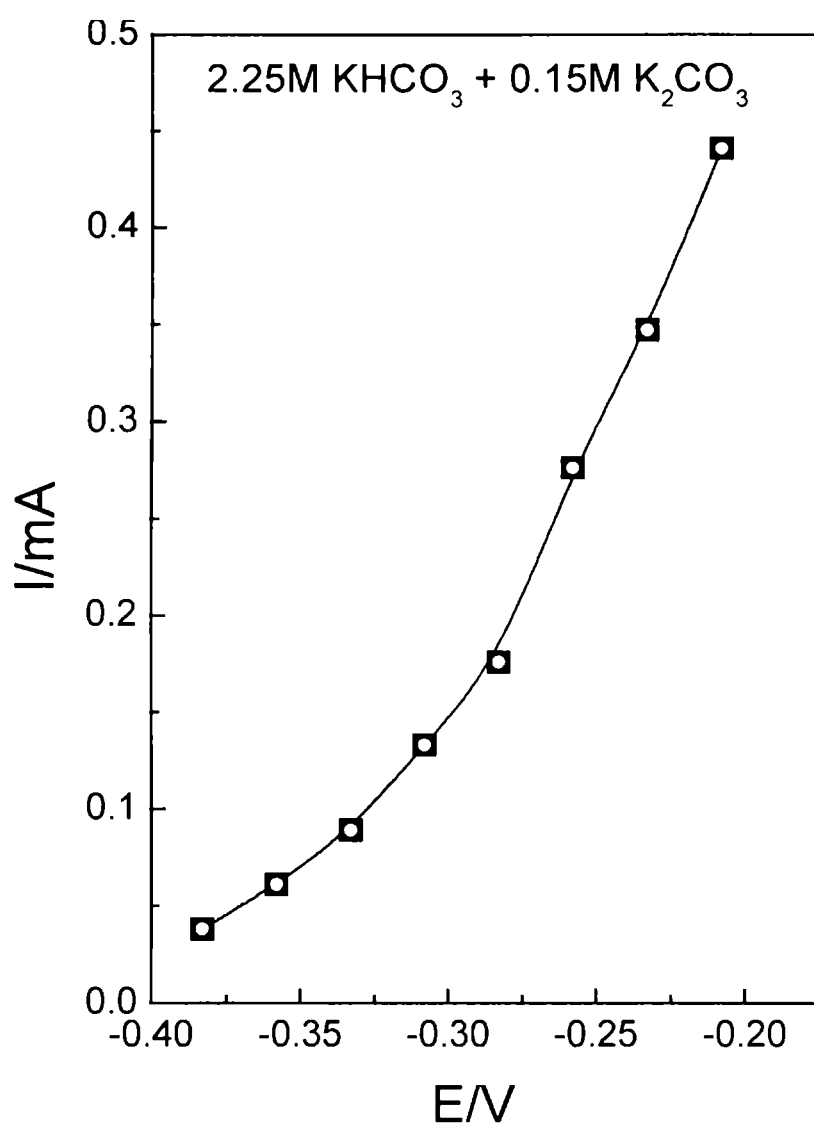


Fig. VII.14. Comparación de las curvas de polarización estacionarias experimentales (■) y calculadas (o), Co en disolución 2.25M KHCO₃ + 0.15M K₂CO₃ w = 1000 rpm.

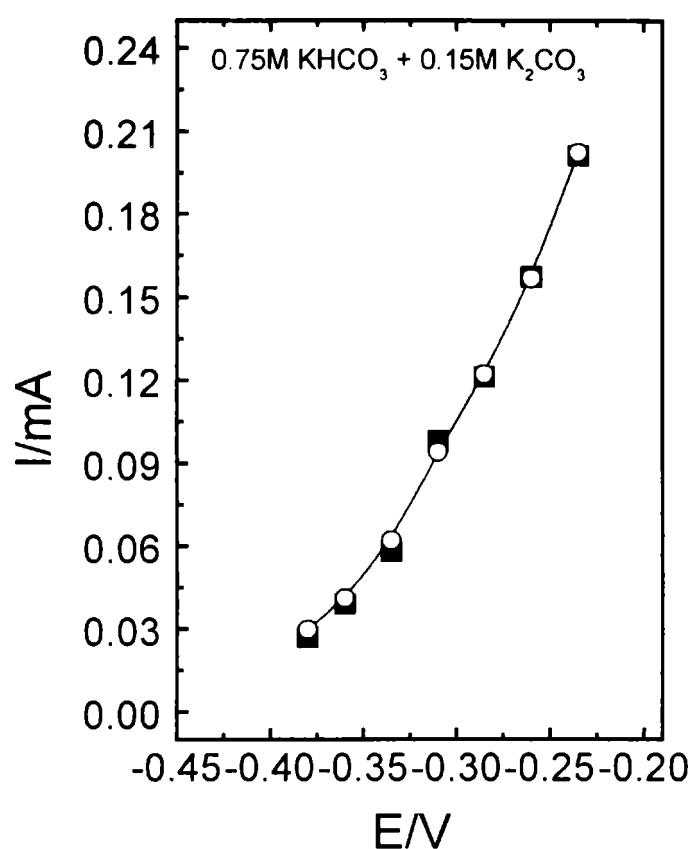


Fig. VII.15. Comparación de las curvas de polarización estacionarias experimentales (■) y calculadas (○), Co en disolución 0.75M KHCO₃ + 0.15M K₂CO₃, w = 1000 rpm.

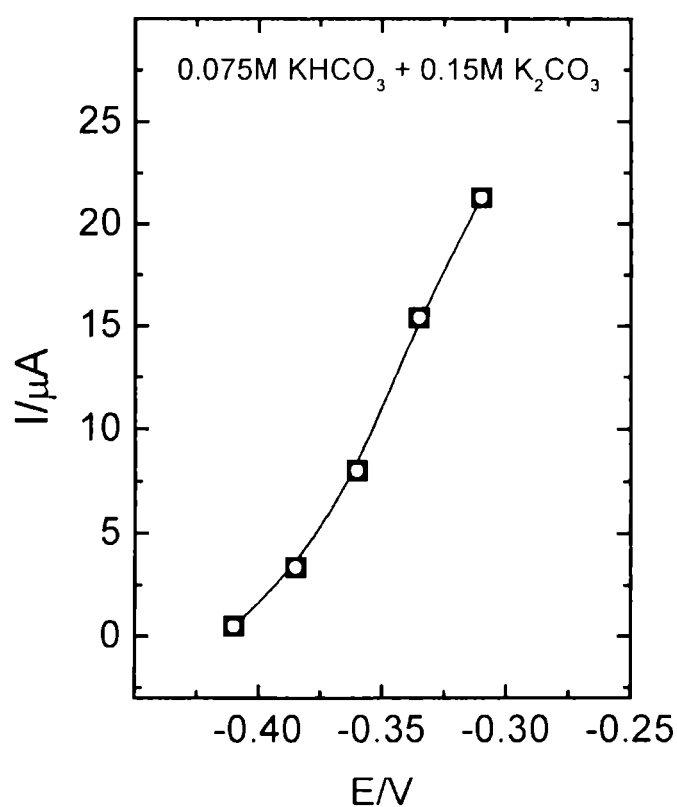


Fig. VII.16. Comparación de las curvas de polarización estacionarias experimentales(■) y calculadas (○), Co en disolución 0.075M KHCO₃ + 0.15M K₂CO₃, w = 1000 rpm.

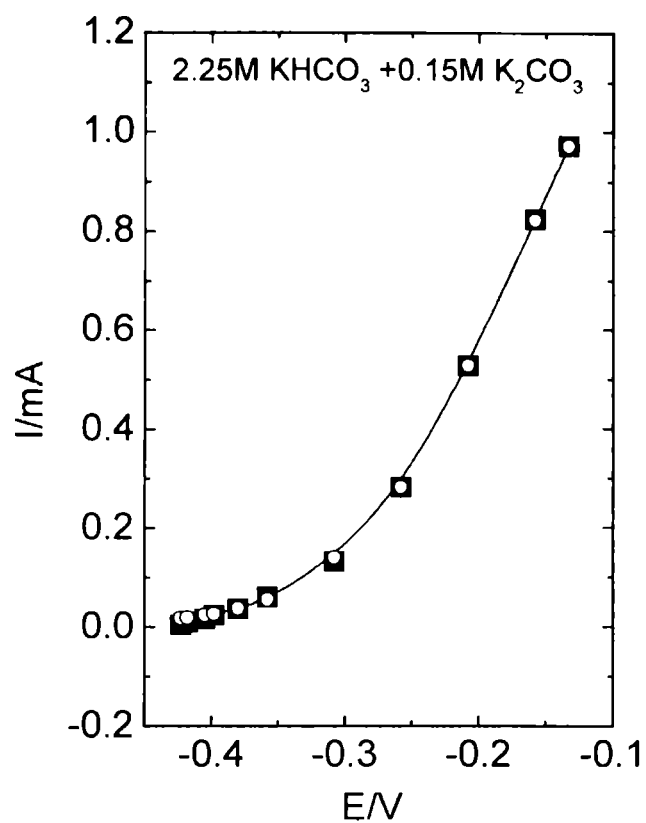


Fig. VII.17. Comparación de las curvas de polarización estacionarias experimentales (■) y calculadas (○), Co en disolución $2.25\text{M KHCO}_3 + 0.15\text{M K}_2\text{CO}_3$ $w = 2500$ rpm.

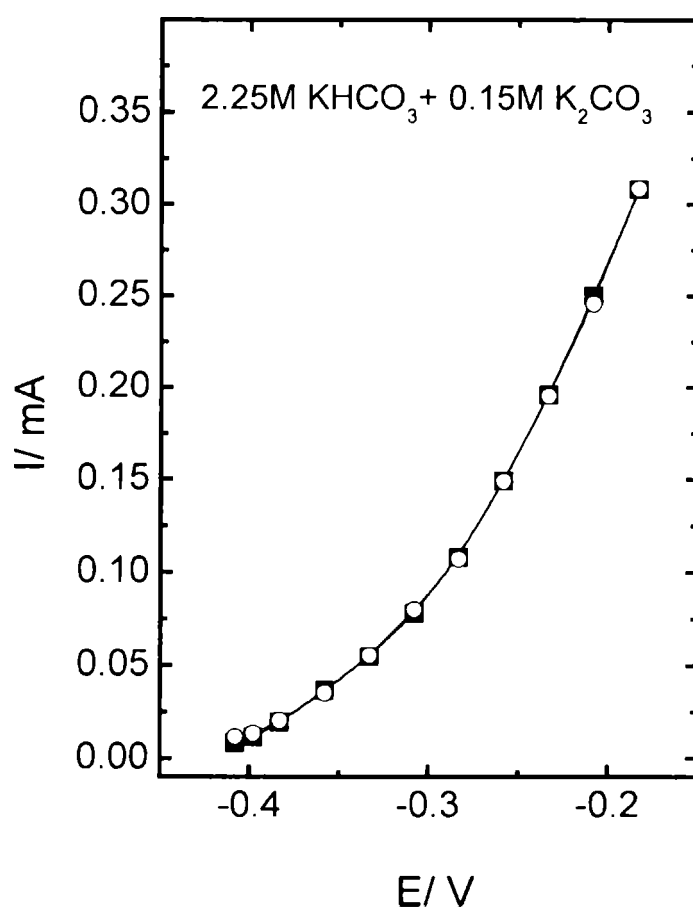


Fig. VII.18. Comparación de las curvas de polarización estacionarias experimentales (■) y calculadas (○), Co en disolución $2.25\text{M KHCO}_3 + 0.15\text{M K}_2\text{CO}_3$ $w = 300$ rpm.

Tabla VII. 3

Parámetros fijos empleados en la simulación de las curvas experimentales (Figs 12-16).

$A = 0.07\text{cm}^2$; $k_2^0 = 2.7\times10^{-6}\text{ mol cm}^{-2}\text{ seg}^{-1}$ $k_{-2}^0 = 1.3\times10^{-6}\text{ cm seg}^{-1}$
 $a_2 = 18\text{ V}^{-1}$; $a_{-2} = -12\text{ V}^{-1}$; $D \approx (3 \pm 0.5) \times 10^{-6}\text{ cm}^2\text{ seg}^{-1}$

Áreas calculadas para la simulación del proceso de electrodisolución de cobalto en función del potencial y del pH.

w=1000 rpm					
2.25 M KHCO ₃ + 0.15M K ₂ CO ₃ pH =8.9		0.75M KHCO ₃ + 0.15M K ₂ CO ₃ pH =9.2		0.075M KHCO ₃ + 0.15M K ₂ CO ₃ pH =10.5	
E/V	A _{calc.} /cm ²	E/V	A _{calc.} /cm ²	E/V	A _{calc.} /cm ²
-0.380	0.070	-0.380	0.070	-0.410	0.010
-0.360	0.070	-0.360	0.070	-0.385	0.010
-0.335	0.070	-0.335	0.070	-0.360	0.010
-0.310	0.060	-0.310	0.070	-0.335	0.010
-0.285	0.050	-0.285	0.068	-0.310	0.010
-0.260	0.050	-0.260	0.068		
-0.235	0.040	-0.235	0.068		
-0.210	0.030				

Áreas calculadas para la simulación del proceso de electrodisolución de cobalto en función del potencial y para distintas condiciones hidrodinámicas.

2.25 M KHCO ₃ +0.15M K ₂ CO ₃					
w = 2500 rpm		w =1000 rpm		w = 300 rpm	
E/V	A _{calc.} /cm ²	E/V	A _{calc.} /cm ²	E/V	A _{calc.} /cm ²
-0.425	0.070	-0.385	0.070	-0.410	0.040
-0.420	0.070	-0.360	0.070	-0.385	0.040
-0.405	0.070	-0.335	0.070	-0.360	0.040
-0.400	0.070	-0.310	0.060	-0.335	0.040
-0.385	0.070	-0.285	0.050	-0.310	0.040
-0.360	0.070	-0.260	0.050	-0.285	0.030
-0.310	0.070	-0.235	0.035	-0.260	0.025
-0.260	0.060	-0.210	0.030	-0.235	0.025
-0.210	0.040			-0.210	0.020
-0.160	0.030			-0.185	0.015
-0.135	0.020				

La disminución de A_{calc} (Tabla VII.3) con el aumento del potencial aplicado, con la disminución de la velocidad de rotación y con el aumento del pH, se explica teniendo en cuenta que estos factores incrementan la formación adicional de productos de corrosión[15] que producen el bloqueo de los sitios disponibles para la electrodisolución y se encuentran representados por la disminución del factor $A\theta$ en ecuación VII.9.c y VII.11.

Las pendientes no paralelas, para distintos potenciales aplicados, mostradas por la dependencia $(\bar{I}_f)^{-1}$ vs. $w^{-1/2}$ en las Fig.VII.7 y Fig. VII.9, puede ser analizada de acuerdo al esquema de reacciones propuesto en VII.6. Según las expresiones correspondientes a la corriente faradaica descritas en VII.9.c y VII.11 y considerando VII.5, se obtiene:

$$\frac{1}{\bar{I}_f} = \frac{1}{2FA_{\text{calc.}} k_2} + \left[\frac{k_{-2} 1.61v^{1/6}}{2FA_{\text{calc.}} k_2 D^{2/3} w^{1/2}} \right] \quad \text{VII.28}$$

En buen acuerdo con los resultados obtenidos en la Fig.VII.7 y Figs VII.9, la ecuación VII.28 muestra que la dependencia $(\bar{I}_f)^{-1}$ vs. $w^{-1/2}$ resulta lineal con pendientes que varían con la variación de $A_{\text{calc.}}$ con $w^{-1/2}$ y con el potencial aplicado, a través del cociente k_{-2}/k_2 .

Conclusiones

El estudio del comportamiento electroquímico de cobalto en disoluciones de carbonato-bicarbonato fue realizado empleando curvas de polarización de estado estacionario y espectroscopía de impedancia faradaica. En general, los espectros de impedancia muestran dos semicírculos capacitivos moderadamente distorsionados en el alcance de frecuencias comprendido entre 50kHz-2mHz.

Los resultados de espectroscopia obtenidos se interpretan de acuerdo a un esquema de reacción que incluye etapas de transferencia de carga y de

transferencia de materia. El presente mecanismo, considera la electrodisolución y tiene en cuenta la formación de productos de corrosión como óxidos de cobalto, a través de la disminución del área activa calculada.

El ajuste del parámetro δ^2/D , función de la constante de tiempo τ_D asociada a la impedancia finita difusional, permite el cálculo del coeficiente de difusión de complejos solubles.

El mecanismo propuesto tiene en cuenta la formación de un intermediario adsorbido de Co(I) y de complejos solubles de Co(II) y permite simular los espectros de impedancia en función de potencial y las curvas de polarización estacionarias en función de la velocidad de rotación, en la zona $8,9 < \text{pH} < 10,5$.

CAPITULO VIII

CARACTERIZACIÓN DE PROCESOS DE ELECTRODISOLUCIÓN METÁLICA DE MUESTRAS CON SUPERFICIES POROSAS

VIII.1. Resultados: curvas de polarización y espectroscopia de impedancia

Las curvas de polarización de estado estacionario medidas con muestras de acero recubiertas con películas de pinturas de etilsilicato ricas en cinc medidas después de una hora de inmersión en agua de mar artificial, se muestran en la Fig.VIII.1. El proceso catódico muestra el sobrepotencial de concentración de la reacción de reducción de oxígeno. El perfil de la curva anódica indica que la electrodisolución de cinc ocurre aún a sobrepotenciales relativamente bajos (Armas et al., 1992).

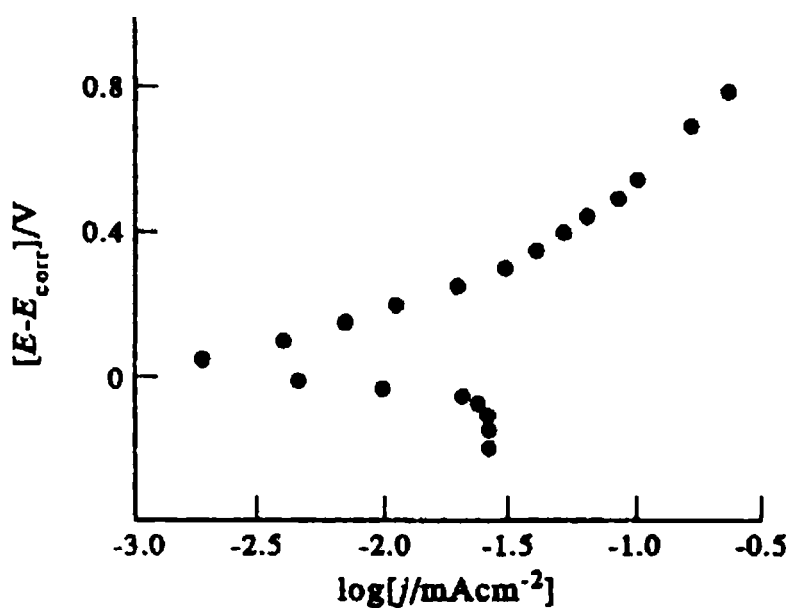


Fig. VIII.1 Curvas de polarización estacionarias de muestra 1 de pintura rica en cinc, luego de 1 hr de exposición en agua de mar artificial

La Fig. VIII.2 muestra los espectros de impedancia medidos al potencial de circuito abierto y diferentes tiempos de inmersión, empleando películas de pinturas ricas en cinc de 150 μm de espesor promedio (Muestras 1).

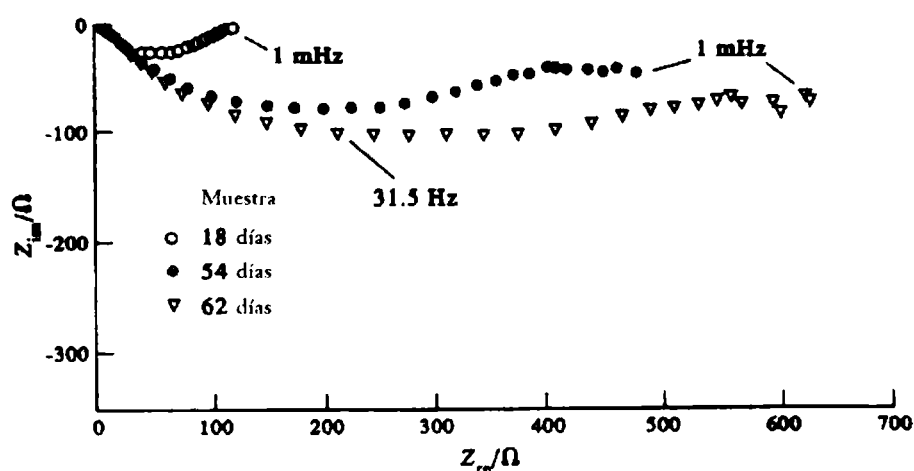


Fig. VIII.2. Diagramas de Nyquist registrados al potencial de circuito abierto para la Muestra 1 de películas de pinturas ricas en zinc, a diferentes tiempos de inmersión en agua de mar artificial.

Los diagramas de Nyquist, corregidos por pérdidas de potencial óhmico en el electrolito muestran, en el dominio de altas frecuencias, un ángulo de fase constante cercano a 45° . Este comportamiento es típico de sistemas porosos y se puede interpretar con un modelo de poro cilíndrico (de Levie, 1965 y 1961).

En el dominio de frecuencias bajas el diagrama de impedancia muestra un semicírculo capacitivo distorsionado. Con el aumento del tiempo de inmersión, si bien las características generales de los espectros de impedancia son similares, la magnitud asociada al vector impedancia aumenta gradualmente.

Los espectros de impedancia registrados a diferentes tiempos de inmersión empleando películas de etilsilicatos ricas en cinc de $75 \mu\text{m}$ (Muestras 2), se presentan en la Fig. VIII. 3. Los diagramas de Nyquist obtenidos están levemente distorsionados por el tiempo de inmersión en el electrolito.

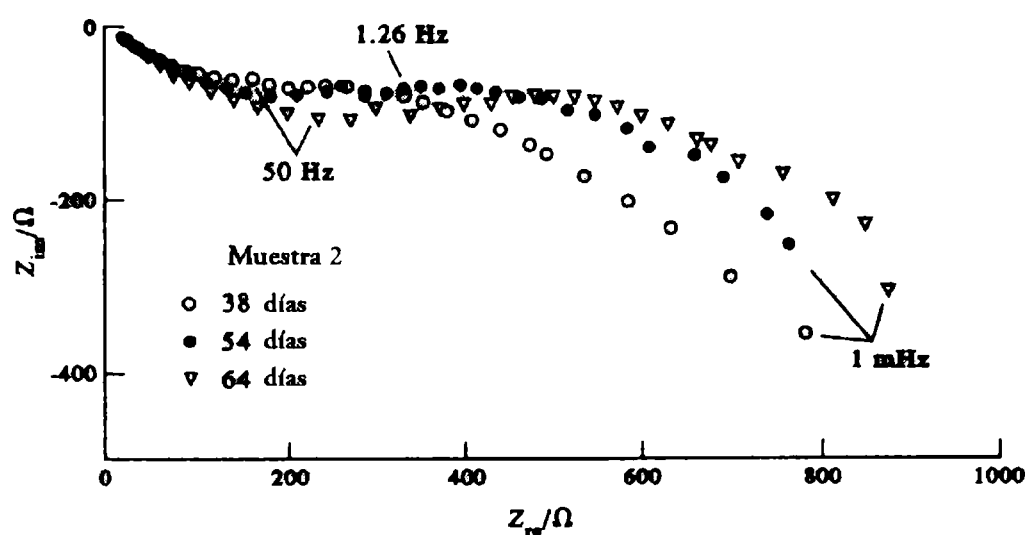


Fig.VIII.3. Diagramas de Nyquist registrados al potencial de circuito abierto para la Muestra 2 de películas de pinturas ricas en cinc, a diferentes tiempos de inmersión en agua de mar artificial.

En el dominio de frecuencias altas e intermedias, estos diagramas se caracterizan por una contribución capacitiva distorsionada que se origina con una ángulo de fase constante, de valor cercano a 45° , y que cambia por la naturaleza porosa del material de electrodo. En la región correspondiente a bajas frecuencias el diagrama presenta el comportamiento característico de la impedancia difusional de Warburg (Armstrong et.al 1977; Gabrielli, 1980 y 1984).

Los espectros de impedancia contienen información valiosa, tanto en relación a los parámetros característicos de la película como sobre el proceso de electrodisolución de cinc que se desarrolla a través de poros generados por la propia estructura de la película de pintura rica en cinc. La Fig. VIII.4 muestra la dependencia del potencial de corrosión (E_{corr}) para las muestras 1 y 2 en función del tiempo de inmersión en agua de mar.

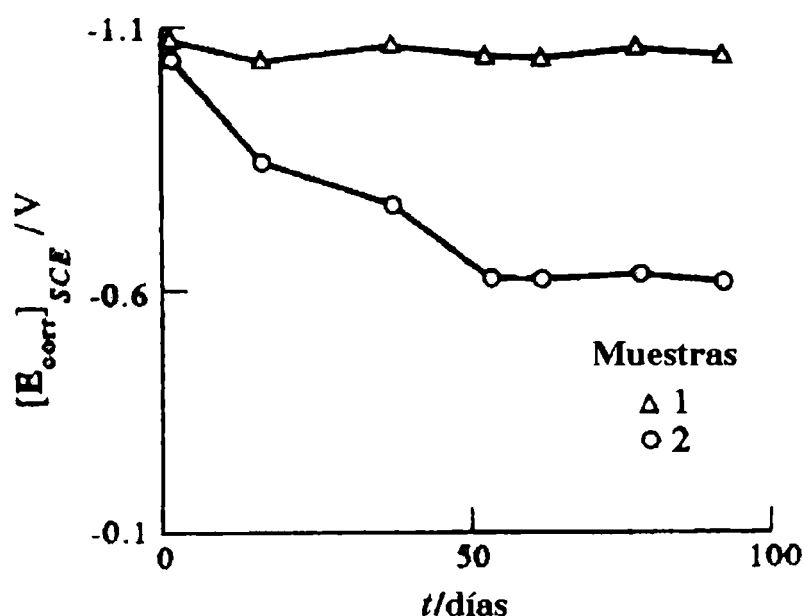


Fig. VIII.4. Dependencia del potencial de circuito abierto con el tiempo de inmersión en agua de mar artificial.

Inicialmente E_{corr} permanece cercano al correspondiente al cinc metálico en agua de mar. Para Muestras 1, E_{corr} permanece sin mayores cambios con el tiempo de inmersión, mientras que para Muestras 2, cambia gradualmente hacia valores intermedios entre el potencial del electrodo de cinc y el del acero en agua de mar.

Las películas protectoras de pinturas ricas en cinc se estudian en función del tiempo de inmersión, empleando microscopía electrónica de barrido (SEM). La micrografía correspondiente a la película de pintura rica en cinc (Tipo 1) antes de su inmersión (Fig. VIII.5), muestra que la película está formada por

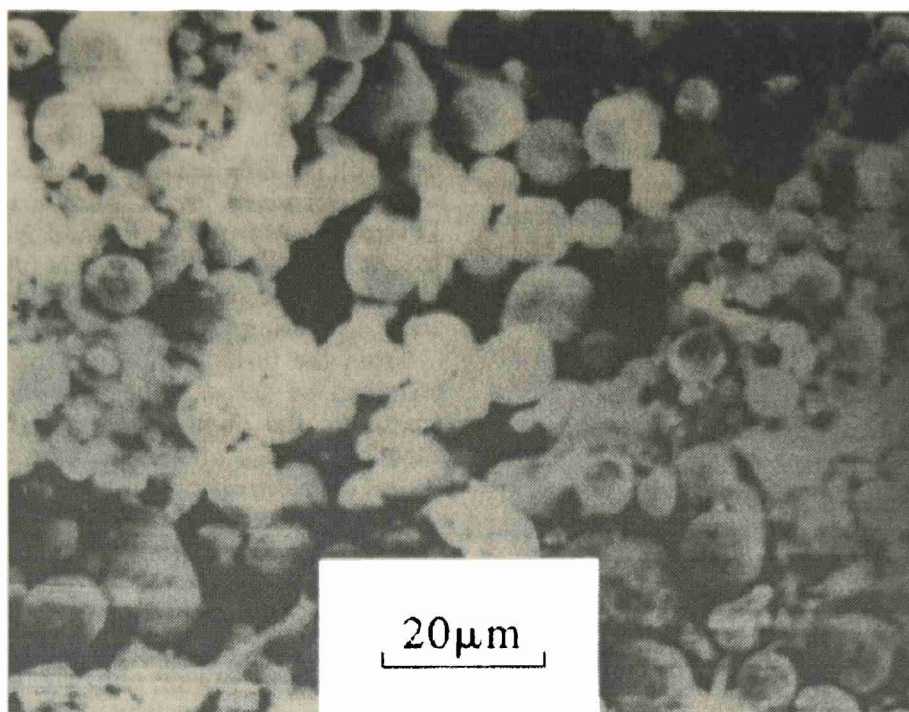


Fig.VIII.5. Microscopía electrónica de barrido de la película de pintura rica en cinc antes de inmersión en agua de mar artificial (Muestra 1).

partículas esféricas de cinc de radios entre $0.5\text{-}5\mu\text{m}$. La Fig. VIII.6 evidencia que la cantidad de productos de corrosión aumenta con el tiempo de inmersión, generando un marcado efecto de bloqueo en la estructura porosa de la interfaz.

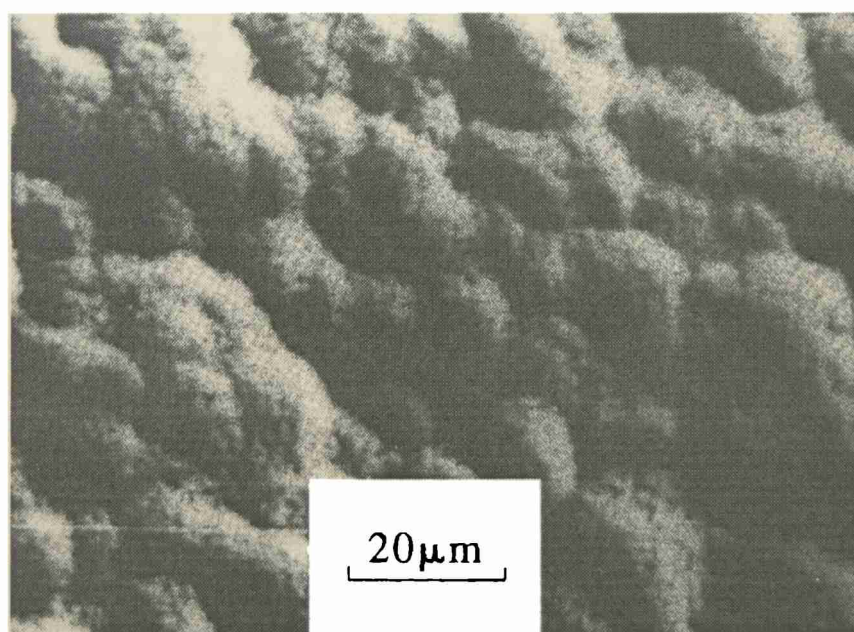


Fig. VIII.6. Microscopía electrónica de barrido de la película de pintura rica en cinc después de 62 días de inmersión en agua de mar artificial (Muestra 1).

VIII.2. Discusión

Debido a la naturaleza compleja de este proceso de corrosión, resulta necesario desarrollar un modelo físico apropiado para la interfaz que pueda explicar la forma y cambios de los espectros registrados en función del tiempo de inmersión de la muestra. Resulta así posible obtener una descripción razonablemente buena de los diagramas de impedancia experimentales analizando, por métodos de ajuste de cuadrados mínimos no lineales, la función de transferencia basada en el modelo de líneas de transmisión(Keiser et.al., 1976; Real et.al., 1992), para un número n de poros unidos en paralelo en la estructura de la película. Este análisis supone que la impedancia de un poro simple monodimensional se puede describir mediante el circuito equivalente de la Fig. VIII.7. A fin de caracterizar los parámetros característicos de la estructura porosa de la película, el modelo desarrollado supone que la capacidad interfacial específica $C_{dl}(Fcm^{-2})$ está en paralelo con la impedancia interfacial representada, por simplicidad en primera aproximación, por un elemento resistivo puro $R_t(\Omega cm^2)$:

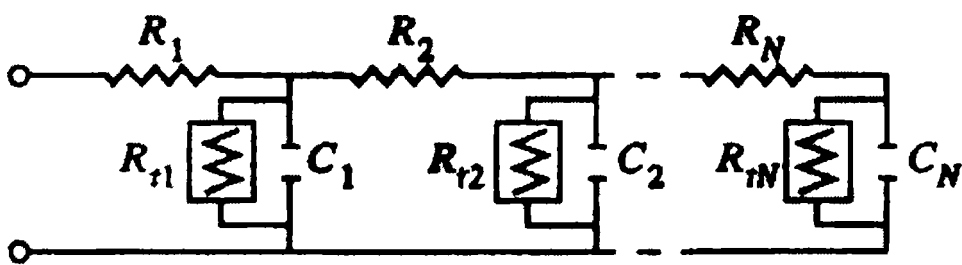


Fig. VIII.7. Esquema del modelo de línea de transmisión para una unidad de poro.

Sea una estructura porosa con poros cilíndricos caracterizados por el radio del poro (r_p), la longitud del poro(l), el número de poros n , la capacidad interfacial (C_d) , la resistencia de transferencia de carga (R_t) y el número total de unidades de segmentos en que se divide la longitud l de un poro (N) (Fig. VIII.7). Se supone que cada unidad k de estos N segmentos esta asociada con un valor de $R_k(\Omega)$, C_k (F) y $R_{t,k}$ (Ω) de la línea de transmisión según :

$$R_k = R_o N^{-1}$$

$$C_k = 2\pi r_p l C_{dl} N^{-1} \quad y$$

$$R_{t,k} = N R_t (2\pi r_p l)^{-1}$$

donde $R_o = l(nK r_p^2)^{-1}$ corresponde a la resistencia del electrolito (Ω) entre la apertura y la base del poro, K es la conductividad del electrolito dentro del poro. La contribución a la impedancia asociada a la unidad del segmento $(k-1)$ de la línea de transmisión en cada poro se expresa como:

$$Z_{k-1} = R_{k-1} + \frac{1}{j\omega C_{k-1} + (R_{t,k-1})^{-1} + (Z_k)^{-1}}$$

Así, la impedancia de un poro simple Z_p (Ω) se calcula considerando el numero total N de unidades de segmentos. Consecuentemente, la impedancia total Z_T (Ω), que tiene en cuenta a un número total n de poros unidos en paralelo, se puede expresar como $Z_T = Z_p n^{-1}$.

En el proceso de optimización empleado en este estudio, la función de mérito S^2 se define como:

$$S^2 = \sum_{i=1}^p \left[\frac{(Z'_e - Z'_T)^2}{|Z_e|^2} + \frac{(Z''_e - Z''_T)^2}{|Z_e|^2} \right]$$

donde p es el número de frecuencias empleadas, $|Z_e|$ el módulo de la impedancia experimental, Z'_e y Z''_e la parte real e imaginaria de la impedancia experimental y Z'_T y Z''_T indican las componentes correspondientes de la impedancia calculada. Dado que la función de mérito muestra una dependencia no lineal con los parámetros interfaciales, los mejores valores del ajuste se determinaron minimizando la función S^2 . El proceso de minimización procede iterativamente hasta que S^2 permanece constante.

De acuerdo al modelo descrito, es posible determinar los siguientes parámetros característicos: el radio del poro (r_p), la longitud del poro(l), el

número de poros (n), la capacidad interfacial (C_d) y la resistencia de transferencia de carga (R_t). La conductividad del electrolito dentro del poro fue considerada igual a $4 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

El buen acuerdo obtenido entre los resultados experimentales y los teóricos se puede observar en las Figs. VIII. 8-10. En consecuencia, el modelo de líneas de transmisión permite un buen ajuste tanto de los diagramas de admitancia $Y_T = 1/Z_T$ ($1/\Omega$) como de la impedancia total $Z_T(\Omega)$ observados experimentalmente en función del tiempo de inmersión. La representación de los espectros en forma de admitancia es más conveniente cuando se requiere de mayor sensibilidad en la escala en el dominio de altas frecuencias, donde los valores de impedancia son muy pequeños.

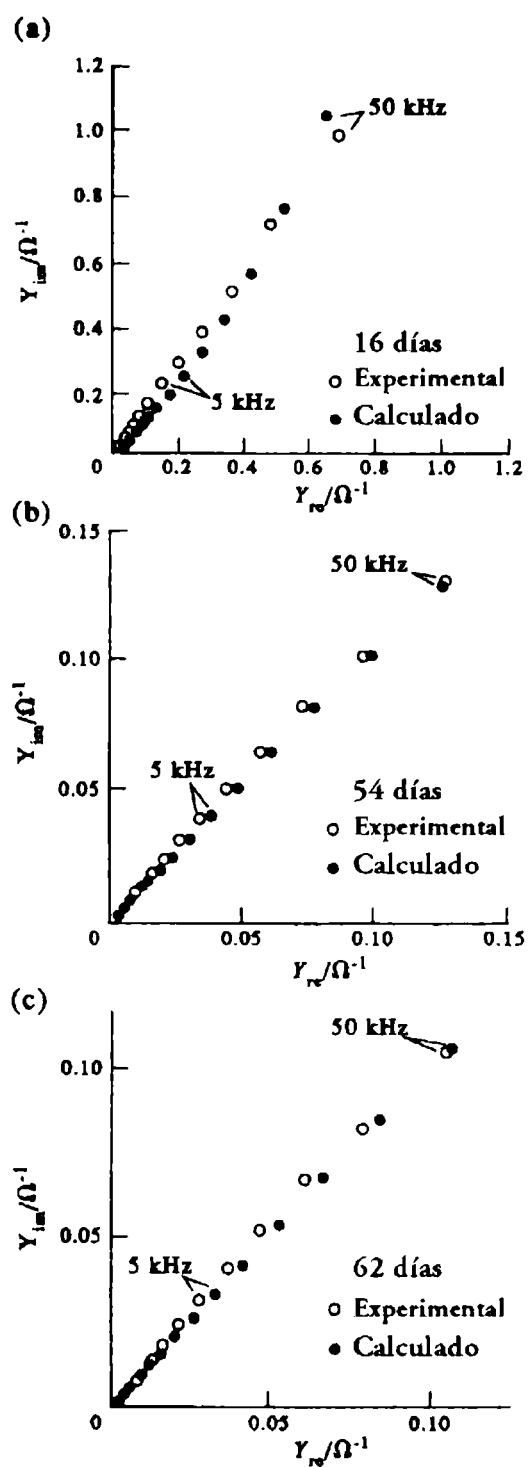


Fig. VIII.8. Diagrama de admitancia experimental y calculada obtenida para la Muestra 1 a distintos tipos de tiempos de inmersión: a) 16 días, b) 54 días y c) 62 días.

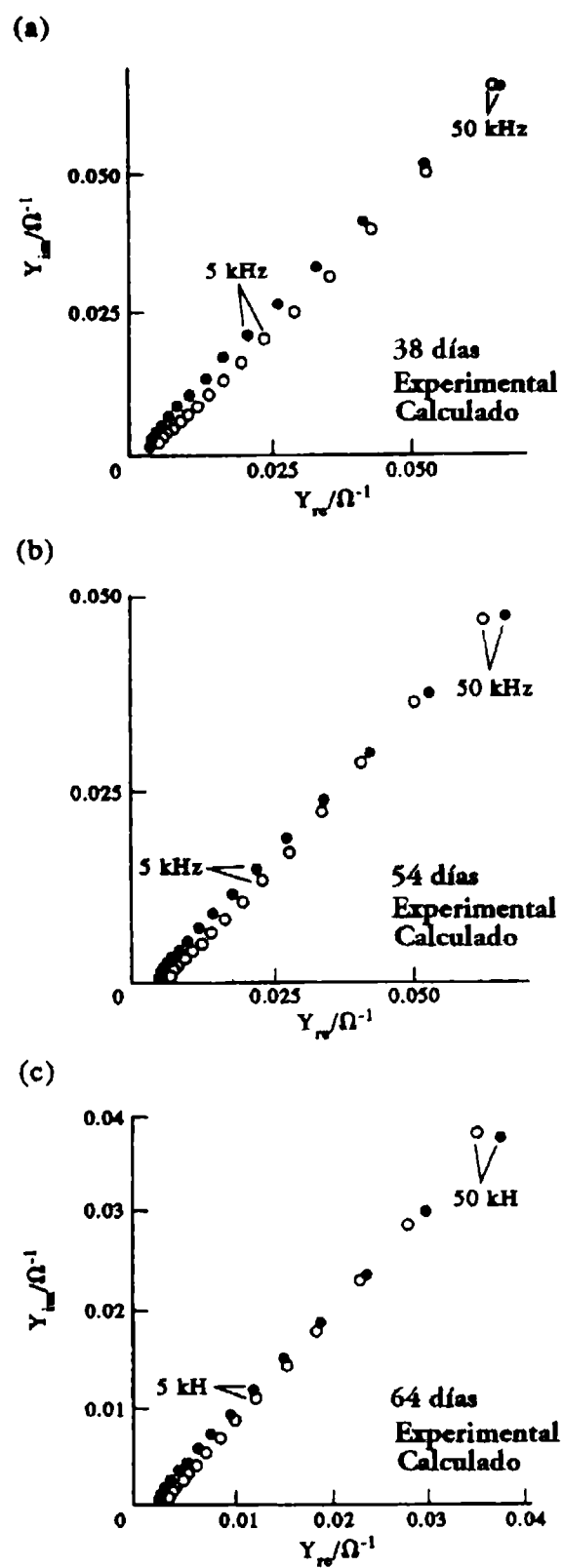


Fig. VIII.9. Diagrama de admitancia experimental y calculada obtenida para la Muestra 2 a distintos tipos de tiempos de inmersión: a) 16 días, b) 54 días y c) 64 días.

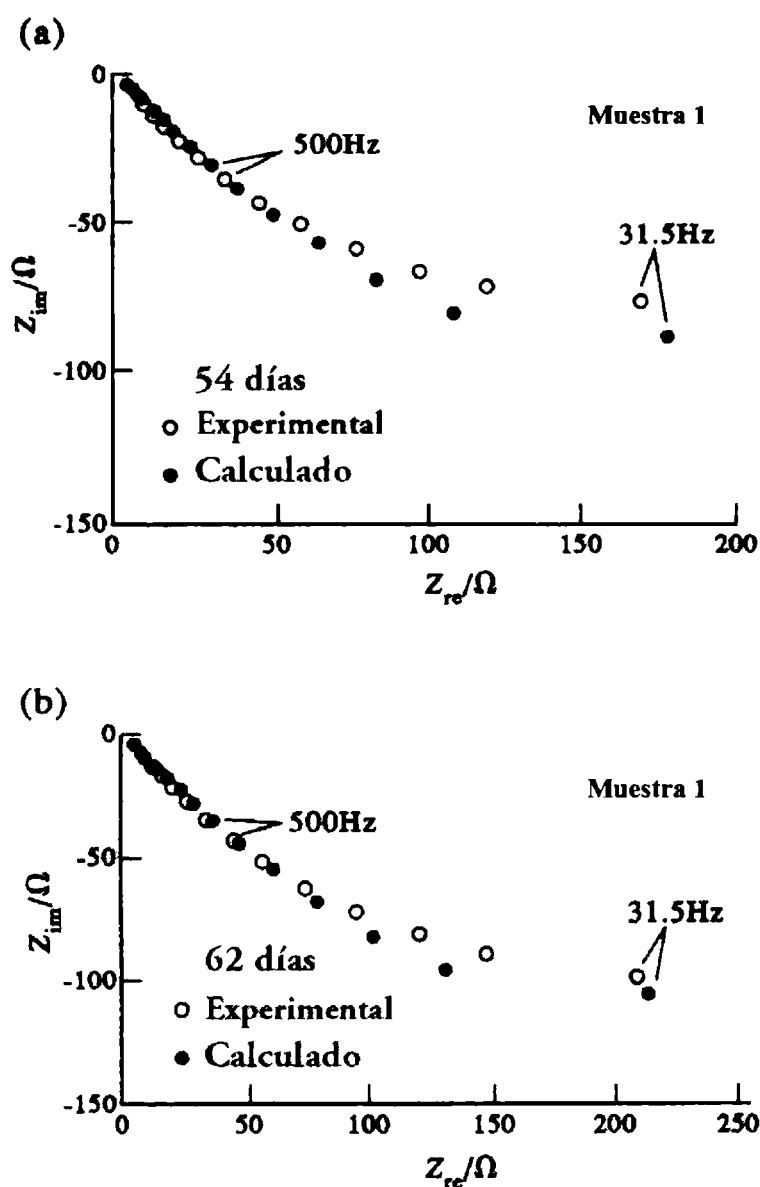


Fig. VIII.10. Diagrama de impedancia experimental y calculada obtenida para la Muestra 1 a distintos tipos de tiempos de inmersión: a) 54 días y b) 62 días.

Las pequeñas distorsiones observadas en la región de frecuencias intermedias y bajas, se deben posiblemente a la descripción simplificada de la impedancia interfacial realizada en primera aproximación.

Consecuentemente, el modelo descrito según líneas de transmisión permitió tanto la simulación de los diagramas de admitancia como los de impedancia los cuales exhiben dispersión en frecuencias similar a las observadas experimentalmente, particularmente en la región de altas frecuencias. A fin de reducir la distorsión a frecuencias intermedias y bajas, conviene realizar

una descripción más completa de la impedancia interfacial. Las Tablas 1 y 2 muestran las dimensiones de poro obtenidas y los parámetros característicos de la interfaz para las muestras tipo 1 y 2, respectivamente. El área A se refiere al área electroquímicamente activa asociada a las películas porosas estudiadas,

$$A = n \, 2\pi \, r_p \, l$$

Los resultados indican que ambos tipos de películas (tipo 1 y tipo 2) se pueden describir como electrodos de poros cilíndricos cuyos radios disminuyen con el tiempo de inmersión en el electrolito. Resulta interesante destacar que el valor de r_p a tiempos cortos es menor que el medido por SEM antes de la inmersión en agua de mar(Fig. VIII.5).

Para tiempos de inmersión comparables, los resultados presentados en Tabla VIII.1 y Tabla VIII.2 señalan que ambos tipos de muestras exhiben

Tabla VIII.1. Dimensiones de poros y parámetros interfaciales calculados para Muestra 1.

Tiempo inmersión / días	r_p/cm	l/cm	n	C_d/Fcm^{-2}	$R_f/\Omega cm^2$	A/cm^2
16	2×10^{-5}	0.015	65×10^5	22×10^{-6}	400	12.2
54	9×10^{-6}	0.015	63×10^5	18×10^{-6}	400	5.3
62	8×10^{-6}	0.015	63×10^5	18×10^{-6}	400	4.7

Tabla VIII.2. Dimensiones de poros y parámetros interfaciales calculados para Muestra 2.

Tiempo inmersión / días	r_p/cm	l/cm	n	C_d/Fcm^{-2}	$R_f/\Omega cm^2$	A/cm^2
38	1×10^{-5}	0.0075	34×10^5	12×10^{-6}	180	1.8
54	8×10^{-6}	0.0075	34×10^5	12×10^{-6}	180	1.4
64	7×10^{-6}	0.0075	34×10^5	12×10^{-6}	180	1.2

tamaños similares de radio de poro. Este hecho sugiere que el efecto bloqueante en la estructura porosa es independiente del espesor de la película, al menos para los espesores empleados en este estudio. En estas condiciones, se cumple que cuanto menor es el espesor de la película menor resulta el área electroquímicamente activa.

De acuerdo a los resultados mostrados en la Fig. VIII.4, en el proceso de ajuste el valor de la resistencia de transferencia de carga para la muestra de Tipo 1 es del orden del valor dado en la literatura (Díaz et.al.1988) para electrodos planos de cinc/agua de mar en el potencial de corrosión. Los valores de n diferentes encontrados para las muestras de Tipo 1 y 2 se pueden relacionar con irreproducibilidades resultantes tanto del proceso de aplicación como del de curado. Los parámetros derivados del proceso permiten el cálculo del área electroquímicamente activa en las pinturas de etilsilicatos ricos en cinc e indican que dicha área disminuye marcadamente con el aumento del tiempo de exposición. Esta dependencia con el tiempo se puede asociar a la disminución del radio de poro con el aumento del tiempo de inmersión en el electrolito debido a la acumulación de productos de corrosión, hecho confirmado por las micrografías SEM.

Conclusiones

El análisis dinámico de la interfaz película de pintura rica en cinc/agua de mar mediante una perturbación de pequeña amplitud permite la determinación de sus parámetros específicos, los que caracterizan el proceso de deterioro de películas de pinturas ricas en cinc con el tiempo de inmersión en el electrolito.

Sin embargo, el mayor mérito del modelo es el seguimiento de los cambios del área electroquímicamente activa. Los parámetros derivados del proceso de ajuste revelan que el área electroquímicamente activa en las pinturas de etilsilicatos ricos en cinc disminuye marcadamente con el aumento del tiempo de exposición.

Por otra parte, independientemente del espesor de la película, la dependencia con el tiempo se puede asociar principalmente a la disminución del radio de poro con el aumento del tiempo de inmersión debido a la acumulación de los productos de corrosión. Además, este hecho se confirma con las micrografías SEM de las muestras después de distintos tiempos de inmersión.

CONCLUSIONES GENERALES

Se estudió la respuesta dinámica de procesos de disolución de metales y se la relacionó, de acuerdo a un modelo simple y físicamente posible, con las características cinéticas y mecanísticas y con las condiciones morfológicas del sustrato. Los diferentes sistemas electroquímicos estudiados permiten caracterizar procesos de disolución de metales en medios agresivos, analizando el comportamiento dinámico de :

- ✓ procesos de transferencia de carga,
- ✓ procesos de transferencia de materia y
- ✓ de las condiciones de porosidad de la superficie del metal.

Se realizó el estudio del proceso de electrodisolución de níquel en disoluciones con y sin contenido de iones agresivos como iones cloruro empleando la técnica de voltametría cíclica. Mediante barridos lineales de potencial se analizó la respuesta del sistema que corresponde a una señal transitoria. Este estudio permitió establecer el mecanismo de reacción de la electrodisolución basado en etapas químicas y de transferencia de carga y estimar los parámetros cinéticos .

En gran parte de este trabajo se empleó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), dada su potencialidad como herramienta de diagnóstico, y la relativa facilidad con que pueden analizarse mecanismos de reacción complejos en estado estacionario. Por otra parte, los datos de impedancia se pueden obtener con buena exactitud en un sólo experimento, cubriendo un amplio alcance de frecuencias (10^4Hz - 10^{-3}Hz). Consecuentemente, EIS es capaz de detectar fenómenos de relajación cuyas constantes de tiempo difieren ampliamente.

La calidad de los datos de impedancia fueron evaluados a fin de establecer la eventual participación de ruido en la señal de respuesta ó bien de la ausencia de condiciones de linealidad y estabilidad del sistema. Las transformadas de K-K representan una herramienta muy potente para

detectar la violación de las condiciones críticas como linealidad y estabilidad del sistema en el empleo de datos de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Se realizó el estudio de mecanismos de electrodisolución de metales como el aluminio y el cobalto en soluciones agresivas, empleado técnicas de impedancia y curvas de polarización estacionarias.

El comportamiento electroquímico de aluminio se estudió en disoluciones fuertemente alcalinas. De dicho estudio se concluye que los espectros de impedancia están dominados principalmente por la presencia de un esquema de reacciones anódicas y catódicas y por la competencia de los sitios superficiales disponibles para el proceso de electrodisolución del aluminio que ocurre en la región de transpasividad.

El comportamiento electroquímico de cobalto fue analizado en disoluciones conteniendo iones carbonato-bicarbonato. El análisis de los espectros de impedancia y de los parámetros de estado estacionario permite establecer que la electrodisolución de cobalto está gobernada por un mecanismo de reacción complejo que incluye la presencia de procesos de transferencia de carga y de materia acoplados y en paralelo con la formación de productos de corrosión que bloquean la superficie.

Se analizó la electrodisolución de metales que tienen lugar en superficies porosas, estudiando en particular el deterioro de películas de pinturas ricas en cinc en disoluciones de agua de mar artificial. El modelo planteado permite realizar el seguimiento del comportamiento electroquímico de dichas películas y estimar los cambios del área electroquímicamente activa de cinc disponible para actuar en la protección catódica del acero base, en función del tiempo de inmersión.

REFERENCIAS

- Armas R.A., Gervasi C.A., Di Sarli A.R., Real S.G. y Vilche J.R., *Corrosion*, 48, 370 (1992).
- Armstrong R.D. y Edmonson K., *Electrochem. Acta.*, 18, 937 (1973).
- Armstrong R.D. y Firman R.E., *J. Electroanal. Chem.*, 45, 3 (1973).
- Armstrong R.D., Bell M.F. y Metcalfe A.A., *J. Electroanal. Chem.* 77, 287 (1977).
- Arvia, A.J. y Posadas, D., "*The Electrochemistry of the Elements*", Vol. III, 212 (Ed. A.J. Bard), Marcel Decker, New York (1975).
- Bagotzky V.S., Vassilyev Yu. B., Weber J., y Pirtskhalava, J.N., *J. Electroanal Chem.*, 27, 31 (1970).
- Bechet B., Epelboin I. y Keddam M, *J. Electroanal. Chem.* 76, 129 (1977).
- Beden B., Floner D., Leger J. M. y Lamy C., *J. Electrochem. Soc.* 162, 822 (1985).
- Bengali A. y Nobe K., *J. Electrochem. Soc.* 126, 1118 (1979).
- Bjerrum J. Schwarzenbach y Gunnar Sillen L., en "*Stability Constant*", The Chemical Society, London (1958).
- Blurton K.F. y Sammetts, J. *Power Sources* 4, 263 (1979).
- Bockris J. O'M., Drazic D., y Despic A.L., *Electrochem. Acta.*, 4, 325 (1961).
- Bohé A.E., Vilche J.R. y Arvia A.J., *J. Appl. Electrochem.* 20, 418 (1990).
- Bohé A.E., Vilche J.R. and Arvia A.J., *J. Appl. Electrochem.* 14, 645 (1984).
- Brown, O.R. and Whitley J.S., *Electrochim. Acta*, 32, 545 (1987).
- Bruins H.R., "*International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*" (Edited by E.W. Washburn), McGraw-Hill, N.Y., Vol.V, pp. 69 (1929).
- Brusic, V. "Oxides and Oxides Films", Vol. I, 1 (Ed.J.W. Diggle), Marcel Dekker, New York (1972).
- Bucharsky Ethel C, Real Silvia G. y Vilche. J.R., *Corrosion Reviews* 14, 15 (1996).
- Buck R.P., *J. Electroanal. Chem.* 18, 363 (1977).
- Burstein G.T. y Davis D.H., *Corros. Sci.* 20, 989 (1980).
- Burstein, G.T. y Wright G.A., *J. Electrochem. Soc.* 21, 311 (1976).

Cahan B.D. y Chem C.T., J. Electrochem. Soc. 129, 474 (1982).

Calandra A.J., Tacconi N.R., Pereiro R. y Arvia A.J., Electrochim. Acta, 19, 901 (1974).

Calderón J. A., Mattos O. R., Barciaa O. E., Córdoba de Torresi S. I, y Pereira da Silva J. E., Electrochim. Acta, 47, 4531-4541 (2002),

Castro E.B. y Vilche J.R., J. Electroanal. Chem. 323, 23 (1992).

Castro E.B., J.R. Vilche and A.J. Arvia, Corros. Sci. 32, 37 (1991).

Péres Sanchez M., Barrera M., Gonzales S., Souto R.M., Salvarezza R.C. and Arvia A.J., Electrochim. Acta., 35, 1337 (1990).

Castro E.B., Real S.G., Milocco R.H. y Vilche J.R, Electrochim. Acta. 36, 117(1991).

Castro E.B., Real S.G., Saidman S.B., Vilche J.R y Milocco R.H., Mater. Sci Forum, 44, 417,(1989).

Conway, E.B., en "*Theory and Principles of Electrode Processes*", Roland Press, New York, (1965).

Davies D.H y Burstein G.T., Corrosion 36, 416 (1980).

Castro E.B., Valentini C.R., Moina C.A., Vilche J.R. and Arvia A.J., Corros. Sci. 26, 81 (1986).

Davies D.H.y Burstein G.T., Corros. Sci. 20, 973 (1980).

Dawson J.L. and Jhon D.G., J. Electroanal. Chem. 110, 37 (1980).

de Levie R., "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol.6, Interscience, J. Wiley, New York, pp 329-397 (1961).

de Levie R., Electrochim. Acta 10, 113 (1965).

Despic, A.R., Drazic D.M., Purenovic M.M. y Ciknovic N., J. Appl. Electrochem. 6, 527 (1976).

Diaz A., Gonzalez S. y Arévalo A., Rev. Iberoam. Corros. Protección, 19,15 (1988).

Frankenthal R.P. y Kruger J, en "*Passivity of Metals*", The Electrochem. Soc, Inc., New Jersey, 1978.

Gabrielli,C., en "*Identification of Electrochemical process by Frequency Responce Analysis*," Technical Report Schlumberger Instruments, (1984).

Gabrielli,C., en "*Use and Applications of Electrochemical Impedance Techniques*", Technical Report Schlumberger Instruments, (1990).

Gervasi C.A., Biaggio S.B, Vilche J.R. and Arvia A.J., Corros. Sci. 29, 427 (1989).

Gervasi. C.A., Di Sarli A.R., Calvancanti E. , Ferraz O., Bucharsky E.C., Real S.G. y Vilche J.R., Corros. Sci. 36, 1963 (1994).

Grahame D. C., J. Electrochem. Soc., 99, 370C, (1952).

Hahn F., Beden B., Croissant M.J. y Lamy L., Electrochim. Acta, 31, 335 (1986).

Hensel H.J. y Plieth W.J., Electrochem. Acta, 22, 1237 (1977).

Heusler K.E. y Cartledge, G.H., J. Electrochem. Soc., 108, 232 (1961).

Hodgson A.W.E., Kurz S., Vitanen S., Fervel V., Olsson C.O.A. y Mishler S. Electrochim. Acta 49, 2167-2178, (2004).

Hom Y., Takao J. y Shomon H., Electrochim. Acta, 30, 1121 (1985).

Ibars J.R., Polo J.L., MorenovD.A., C.Ranninger, Bastidas J.M., Biotechnology and Bioengineering, 87, 7, 855 (2004).

Jenson G.V. y Jeffreys G.V., en "*Mathematical Methods in Chemical Enginnering*", Academic Press, New York (1963).

Kaiser H., Beccu D.K. y Gutjahr H., Electrochim. Acta, 21, 539 (1976).

Keddam.M., Mattos.O.M., Takenouti. H, J. Electrochem. Soc.128, 257 (1981).

Kendig.M. y Scully J., Corrosion,46,2 (1990).

Kesten M. y Feller H.G., Electrochim. Acta, 16, 763 (1971).

Lang G., Kocsis L. y Inzelt G., Electrochim. Acta, 38, 1047 (1993).

Levich V.G., en "*Physicochemical Hidrodynamics*", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York (1962).

Macdonald D.D. y McKubre M., en "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol.14, Bockris O'M., Conway B. E, y White R.E., Editors; p.61, Plenum Press, New York (1982).

Macdonald D.D. y McKubre, en "Electrochemical Corrosion Testing" (F. Mansfeld and U.Bertocci, Eds.) ASTM Publication N 727, 110, (1981).

Macdonald D.D. y Urquidi-Macdonald M., J. Electrochem.Soc. 132, 16 (1985).

Macdonald D.D., Lee K.H., Moccari A. y Harrington, Corrosion, 44, 652(1988a).

Macdonald D.D., Real S.G. y Urquidi-Macdonald M., Final Report to Eltech System/DOE, Subcontract 100484-MLM (1987).

Macdonald D.D., Real S.G. y Urquidi-Macdonald M., J. Electrochem. Soc. 135, 2397 (1988b).

Macdonald D.D., Urquidi-Macdonald M. y Pound B., J., J. Electrochem. Soc. 138, 1359 (1991).

Macdonald D.D., *"Transient Techniques in Electrochemistry"*, Plenum Press, New York (1977).

Macdonald Ross J., *"Impedance Spectroscopy"*, Interscience, N.Y. (1987).

MacDougall B. y Cohen M., J. Electrochem. Soc., 122 383 (1975).

MacDougall B. y Cohen M., J. Electrochem. Soc., 123, 191 (1976).

MacDougall B. y Graham M. J., Electrochim. Acta, 27, 1093 (1982).

MacDougall B., J. Electrochem. Soc., 126, 920 (1979).

MacDougall B., Mitchell D.F. y Graham M.J., Corrosion (Houston), 38, 85 (1982).

MacDougall B., Mitchell D.F., G.I. Sproule y Graham M.J, J. Electrochem Soc. 130, 543 (1983).

Magnussen O.M., Chem. Rev., 102, 679-725 (2002).

Mansfeld F. y Kendig. M: en "Electrochemical Impedance Test of Protective Coatings", ASTM Publication (C. Haynes y R. Baboian Eds.) Philadelphia, 122, (1985).

Marchebois H., Joiret S., Savall C., Bernard J. y Touzain S., Surface and Coating Technology, 157, 2-3, (2002).

Melendres C.A. y Baer S., Abstract 5. p.6. The Electrochemical Society Extended Abstracts, Vol.86-1. Boston, Massachusetts, 1986.

Milocco R.H., Castro E.B. y Real S.G., Electrochim. Acta 47, 2035 (2002).

Novoa X.R., Izquierdo, O, Merino P. y Espada L.. Mater. Sci. Forum, 44/45, 223 (1989).

Ohtsuka T. y Heusler K.E., J. Electroanal. Chem. 107, 175 (1979).

Pleskov Yu. V. y Filinovskii Yu., *"The Rotating Disc Electrode"*, New York, (1976).

Real S.G., J. Brazilian Chem. Soc., 8, 153-157 (1997).

Real S.G., Ribotta S.B. y Arvia A.J., Electrochim. Acta. (a ser enviado) (2006).

Real S.G., Urquidi-Macdonald M. y Macdonald D.D., J. Electrochem. Soc. 135, 1633 (1988).

Real S.G., Vilche J.R. y Arvia A.J., J. Electroanal. Chem. 341, 181 (1992).

Real S.G., Vilche J.R., y Arvia A.J., Corros. Sci., 20, 563 (1980)

Ribotta S.B., Folquer M.E. y Vilche J.R., Corros. Sci. 51, 682 (1995).

Sadkowski, A. Dolata M., Diard J.-P. J. Electrochemical Society, 151-1 E20-E31 (2004).

Saraby-Reintjes A., Electrochim. Acta, 30, 387 (1985).

Said F., Souissi N., Dermaj N., Hajjaji N., Triki E., Srhiri A., Materials and Corrosion, 56, 9, 619(2005).

Schere J., Ocko B.M., Magnussen O.M., Electrochim. Acta, 48, 1169 (2003).

Schweickert, H; Lorenz, W.J. y Frienburg H., J. Electrochem. Soc. 127, 1963 (1980).

Simard S. y Gallant D., Can. J. Chem., 82, 583 (2004).

Szklarska-Smialowska, Corros. Sci., 11, 209 (1971).

Tuck C.D.S., Electrochem. Soc., Ext. Abstr. 84-2, Abstr. 191, 276 (1984).

Urquidi- M. y Macdonald D.D., J. Electrochem. Soc., 137, 3306 (1990).

Urquidi-Macdonald M., Real S. y Macdonald D.D., J. Electrochem. Soc. 133, 2018 (1986).

Van der Wekken , C.J., J. Electrochem. Soc., 133,2293 (1986).

Vela M.E., Vilche J.R. y Arvia A. J., J. Appl. Electrochem. 16, 420 (1986).

Valentini C.R., Moina C.A., Vilche J.R. y Arvia A.J., Corros. Sci. 25, 985 (1985).

Vilche J. R., y Arvia A.J., en *"Passivity of metals"* (R.P.Frankhental and J. Kruger, eds.), The Electrochemical Society Inc., New Jersey, pags. 861-877 (1978b).

Vilche J. R., y Arvia A.J., Corros. Sci.18, 441 (1978a).

Vilche J.R. y Arvia A.J., J. Electrochem. Soc., 123 1061 (1976).

Vilche J.R., y Arvia A.J., Corros. Sci., 15, 419 (1975).

Zamin M. y Yves M.B., J. Electrochem. Soc., 126, 470 (1979).